BHS II J 60-2

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke Aktiengesellschaft
Bibliothek: Y
Gruppe: II
B Nr. 60

GRUNDRISS

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

Dr. **KARL GERHARDT,**

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER PHILOSOPH. FACULTÄT ZU MONTPELLIER

CORRESPOND. MITGLIED DER SOCIÉTÉ PHILOMATIQUE ZU PARIS &c.

AUS DEM FRANZÖSISCHEN ÜBERSETZT

von

Dr. Adolph Wurtz.

BIBLIOTHEK DER K: B: GENERAL: BERGW: U: SALINEN ADMINISTR:

Zweiter Band.

STRASSBURG.

VERLAG VON SCHMIDT & GRUCKER.

1846.

Bayerische Staatsbibliothek München

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Inhalt.

	Seite
Fünfte Familie	1
Geschlecht Valeren	3
— Paramilen	4
— Amylol	6
— Pyrogaïol	8
— Valerat	8
— Butyromethol	12
— Cantharidin	12
— Carbalkohol	13
— Pyromeconat	14
— Citraconid	16
— Pyromucat	17
— Pyrotartrat	18
— Citraconat	19
— Lipat	23
— Croconat	24
— Tartromethylat	26
— Paratartromethylat	28
— Sulfamilat	29
— Nicotin	30
— Xanthoxyd	33
— Urat	33
Sechste Familie	36
Geschlecht Oleen	36
— Benzilen	37
— Mesitylen	38
— Benzen	39
— Pteleol	40
— Valerol	41
— Phenat	43
— Caproat	51
— Butyralkohol	53
— Pyrochinol	53
— Chinoyl	55
— Adipat	57
— Oxalkohol	58
— Lactid	60
— Comenat	60
— Mannit	62
— Lactat	64
Geschlecht Tartrovinat	68
— Aconitat	69
— Citrat	71
— Mucat	77
— Saccharat	78
— Platinmesitat	80
— Sulfobenzidat	81
— Sulfophenat	82
— Anilin	83
— Azobenzid	87
— Anilam	87
— Euchronat	88
— Polycyanür	90
— Paracyan	97
Siebente Familie	101
Geschlecht Pyrobutyren	104
— Benzoënilen	104
— Benzoën	105
— Butyron	107
— Anisol	109
— Benzoïlol	110
— Acetamylol	113
— Valeralkohol	113
— Guajacil	114
— Saligenin	115
— Salicylol	116
— Benzoat	119
— Alizarin	123
— Pyromucyl	123
— Pyromucalkohol	124
— Salycylat	124
— Pimelat	127
— Terebat	129
— Gallid	130
— Gallat	131
— Chinat	133
— Meconat	135
— Sulfobenzoenat	138
— Sulfobenzoat	138
— Benzonitril	139

	Seite
Geschlecht Benzamid	140
— Salhydramid	141
— Salicylamid	141
— Anthranilat	142
— Oxamylan	144
— Sinapolin	144
Achte Familie	145
Geschlecht Naphten	148
— Cinnamilen	148
— Cinnamen	148
— Suberon	150
— Caprylat	151
— Capronalkohol	151
— Anisyl	152
— Benzomethol	152
— Orcin	153
— Dracylat	155
— Anisat	156
— Salimethol	158
— Formobenzoïlat	161
— Phtalid	163
— Metaldehyd	163
— Suberat	164
— Succinalkohol	166
— Fumaralkohol	167
— Phtalat	167
— Mucimethol	170
— Conin	170
— Indig	172
— Isatin	175
— Phtalamid	181
— Orcein	182
— Isatat	184
— Phtalamat	187
— Imesatin	188
— Suberamid	189
— Alcyan	189
— Thein	191
— Sulfindylat	194
— Isatosulfit	196
Neunte Familie	198
Geschlecht Elaïlen	201
— Elaën	201
— Campholen	202
— Cumen	202
— Valeron	203
— Peruvin	203
— Cinnamol	204
— Benzalkohol	209
— Cinnamat	210
— Coumarin	213
— Anisomethol	214
— Salialkohol	214
— Coumarat	215
— Pimelymethol	216
— Pyrotartralkohol	216
— Citraconalkohol	216

	Seite
Geschlecht Terebalkohol	217
— Veratrat	217
— Lecanorin	218
— Teretinat	220
— Tartramylat	221
— Sulfocumenat	221
— Sulfocinnamat	223
— Sulfocamphorat	224
— Chinolein	226
— Hippurat	229
— Theobromin	232
Zehnte Familie	234
Geschlecht Amylen	237
— Citrahydren	237
— Terehydren	239
— Menthen	241
— Camphen	241
— Cymen	251
— Naphtessaren	253
— Naphduen	256
— Naphtalen	257
— Amyläther	264
— Menthol	265
— Borneol	266
— Camphol	267
— Camphoryl	271
— Carvacrol	271
— Cuminol	272
— Anethol	274
— Caprat	280
— Valeramylol	281
— Terebol	281
— Campholat	283
— Eugenol	284
— Santonin	287
— Cuminat	289
— Sassafrol	290
— Naphtalol	291
— Camphorid	292
— Anisalkohol	293
— Rhein	294
— Naphtalat	295
— Sebat	297
— Suberimethol	298
— Camphorat	299
— Meconin	301
— Naphtesat	303
— Opianat	303
— Hemipinat	306
— Mucalkohol	307
— Sulfocymenat	308
— Sulfonaphtalat	309
— Sulfonethat	311
— Sulfonaphtinat	312
— Naphtalidam	313
— Camphamat	315
— Camphamid	316

		Seite
Eilfte Familie		317
Geschlecht	Cinnalkohol	318
—	Coumaralkohol	318
—	Veratralkohol	318
—	Hippuralkohol	319
Zwölfte Familie		321
Geschlecht	Naphtol	323
—	Laurat	323
—	Capralkohol	324
—	Campholalkohol	324
—	Cuminalkohol	324
—	Oxamylol	325
—	Suberalkohol	325
—	Camphomethol	326
—	Camphovinat	326
—	Phtalalkohol	328
—	Chloretin	328
—	Hydrochinon	329
—	Opianalkohol	331
—	Picrotoxin	331
—	Aconitalkohol	332
—	Citralkohol	332
—	Caramel	334
—	Saccharigen	334
—	Mucigen	335
—	Zucker	343
—	Glucose	362
—	Sacchulmat	371
—	Sulfobenzid	373
—	Sulfolignat	374
Dreizehnte Familie		377
Geschlecht	Benzon	378
—	Cocinat	379
—	Benz nilid	379
—	Cotarnin	380
Vierzehnte Familie		382
Geschlecht	Draconyl	384
—	Stilbilen	385
—	Stilben	386
—	Hydrobenzil	387
—	Myristat	388
—	Oenanthid	389
—	Creosot	390
—	Benzoïn	392
—	Benzil	393
—	Oenanthat	396
—	Saliretin	397
—	Benzilat	398
—	Parasalicil	400
—	Oroselon	401
—	Azoleat	401
—	Sebalkohol	403
—	Camphoralkohol	403
—	Maynaretin	404
—	Stilbat	405
—	Imabenzil	407
—	Benzimid	407

		Seite
Geschlecht	Benzazotid	408
—	Harmalin	409
—	Oxanilid	410
Fünfzehnte Familie		412
Geschlecht	Copahydren	413
—	Cubehydren	413
—	Paracamphen	413
—	Anthracen	414
—	Idrialen	416
—	Cubebol	417
—	Cocinalkohol	417
—	Linoleat	418
—	Anthracol	419
—	Anemonin	420
—	Anemonat	421
—	Föniculid	421
Sechzehnte Familie		422
Geschlecht	Aethalen	421
—	Ceten R.	424
—	Cedren	425
—	Retinol	426
—	Retisteren	426
—	Aethal	427
—	Ceten RO.	428
—	Cedrol	429
—	Aethalat	430
—	Myristalkohol	433
—	Peucedanin	434
—	Haematoxilin	434
—	Haematein	437
—	Quercitrat	439
—	Sulfocetat	440
—	Cyanobenzil	440
—	Indigogen	441
—	Indin	442
—	Hydrindin	444
—	Isathyd	445
—	Imasatin	448
—	Isamat	449
—	Isamid	451
—	Sulfopurpurat	452
Siebzehnte Familie		454
Geschlecht	Pyromargarol	455
—	Margarat	455
—	Butyroleat	459
—	Hydromargaritat	460
—	Carbocetat	461
—	Sulfomargarat	462
—	Margaramid	463
—	Atropin	464
—	Piperin	465
—	Corydalin	466
Achtzehnte Familie		467
Geschlecht	Chrysen	468
—	Anamirtat	469
—	Margarimethol	470
—	Aethalalkohol	470

	Seite
Geschlecht Oleat	471
— Hydroleat	474
— Oenanthalkohol	475
— Ricinat	476
— Azolealkohol	477
— Toluretin	477
— Tannat	478
— Codein	483
— Morphin	484
Neunzehnte Familie	487
Geschlecht Helenen	488
— Cerin	488
— Pyrostearol	490
— Campholon	491
— Stearat	491
— Margaralkohol	494
— Oleomethol	494
— Butyrolealkohol	495
— Choloïdat	495
— Chinovat	496
— Usnin	497
Zwanzigste Familie	499
Geschlecht Heveen	501
— Methacamphydren	502
— Metacamphen	502
— Ceroxylin	503
— Benzostilben	503
— Stearimethol	504
— Anamirthalkohol	505
— Olealkohol	505
— Pinat	506
— Benzolon	509
— Pyrolithofellat	510
— Subericerin	511
— Oxyfellat	511
— Lithofellat	512
— Cholat	513
— Asaron	515
— Subericerat	515
— Cnicin	515
— Amygdalat	516
— Opiammon	517
— Amygdalin	518
— Cinchonin	519
— Chinin	521
— Chelidonin	523
Einundzwanzigste Familie	525
Geschlecht Stearalkohol	526
— Hellenol	526
Geschlecht Picryl	527
— Bilat	528
— Hydrobenzamid	532
— Amarin	533
— Hydrosalamid	535
Zweiundzwanzigste Familie	537
Geschlecht Pseudoerythrin	537
— Strychnin	538
Dreiundzwanzigste Familie	541
Geschlecht Narcotin	541
— Lophin	543
— Benzhydrocyanid	544
— Cinchovatin	545
— Brucin	547
Vierundzwanzigste Familie	550
Geschlecht Paraffin	550
— Cerosie	551
— Athamantin	552
— Rufin	553
— Phlorizin	554
— Phlorizeat	556
— Isatilim	558
— Isatimid	558
Fünfundzwanzigste Familie	559
Sechsundzwanzigste Familie	559
Geschlecht Cholesterin	559
— Essal	560
— Salicin	561
— Helicin	565
— Sulforufat	565
Siebenundzwanzigste Familie	566
Geschlecht Laurostearin	566
— Hydrocinnamid	567
Achtundzwanzigste Familie	567
Geschlecht Olivin	568
— Benzoïnam	569
Zusätze und Berichtigungen	571
— — — 2. Band	599
Theorie der homologen Verbindungen	621
Metamorphosen	625
Substitutionsgesetz	630
Gesetz der Rückstände	631
Klassifikation der organischen Verbindungen nach ihren chemischen Funktionen	633

GESCHICHTE UND KLASSIFICATION DER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

FÜNFTE FAMILIE.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der fünften Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen d. Geschlechtern der fünften Familie und anderer Familien.
Valeren $R+^2$	Kohlenwasserstoff.	Einwirkung der Chlorüre und Bromüre auf die Gattungen des G. Amylol.	?
Paramilen R.	Kohlenwasserstoff.	Das normal-Amylol scheidet unter d. Einfluss d. Schwefelsäure H^2O aus u. s. w.	?
Amylol $R+^2O$.	Alkohol.	?	Gährung des Zuckers (12te Fam.)
Pyrogaïol $R-^2O$.	?	?	Trockene Destillation des Guajakharzes.
Valerat RO^2.	Einbasisches Salz.	Das normal-Amylol scheidet unter dem Einfluss d. Oxydationsmittel H^2 aus und nimmt O auf.	Das normal-Valerol (6te Fam. nimmt $3H^2O$ auf und zerlegt sich in CO^2, Valerat und Wasserstoffgas.
Butyromethol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Das Butyrat (4te Fam.) und das normal-Methol verbinden sich unter Ausscheidung von H^2O.
Canthoridin $R-^4O^2$.	?	?	?
Carbalkohol RO^3.	Zweialkaholisch. Aether.	?	Einwirkung des Kaliums auf normal-Oxalkohol (6te F.).
Pyromeconat $R-^6O^3$.	Einbasisches Salz.	?	Das normal-Meconat (7te F.) scheidet $2CO^2$ aus.
Caraconid $R-^6O^3$.	Anhydrid.	Das normal-Citritconat scheidet H^2O aus.	Die Citronensäure (6te Fam.) scheidet CO^2 u. $2H^2O$ aus.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der fünften Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der fünften Familie und anderer Familien.
Pyromucat $R-{}^6O^3$.	Einbasisches Salz.	?	Trockene Destillation der Schleimsäure (6te Fam.)
Pyrotartrat $R-{}^2O^4$.	Zweibasisches Salz.	?	Trockene Destillation der Weinsäure.
Citraconat $R-{}^4O^4$.	Zweibasisches Salz.	Das normal-Citraconid nimmt H^2O auf.	Die Citronensäure (6te Fam.) scheidet CO^2 u. H^2O aus.
Lipat $R-{}^4O^4$.	Zweibasisches Salz.	?	Einwirkung der Salpetersäure auf die fetten Körper.
Croconat $R-{}^8O^5$.	Zweibasisches Salz.	?	Nebenprodukt bei der Darstellung d. Kaliums.
Tartromethylat $R-{}^2O^6$.	Einbasisches gepaartes Salz.	?	Paarung der Weinsäure und des Holzgeistes.
Paratartromethylat $R-{}^2O^6$.	Einbasisches gepaartes Salz.	?	Paarung der Traubensäure und des Holzgeistes.
Sulfamilat. $R+{}^2SO^4$	Einbasisches gepaartes Salz.	Paarung der Schwefelsäure mit normal-Amylol.	?
Nicotin $R-{}^3N$.	Alkaloïd.	?	?
Xanthoxyd $R-{}^6N^4O^2$.	?	?	?
Urat $R-{}^6N^4O^3$.	Zweibasisches Salz.	?	?

Geschlecht Valeren $R+^2$.

344. Dieses G. ist mit den GG. Formen (1te Fam.) und Aceten (2te Fam.) homolog.

Chlor-Valeren (Amilenchlorhydrat). — $C^5(H^{11}Cl)$. — Um diesen Körper zu erhalten, destillirt man gleiche Theile Kartoffelfuselöl und Phosphorchlorid, wascht das Destillat mehrere Male mit einer ganz schwachen Kalilauge, trocknet die Flüssigkeit über geschmolzenem Chlorcalcium und rectificirt sie in einem Kochsalzbade (Cahours). Man kann ihn auch durch Destillation des Kartoffelfuselöls mit Salzsäure erhalten; wird das Destillat mit einem grossen Ueberschuss dieser Säure geschüttelt, so bilden sich drei Schichten; die obere ist beinahe reines Chlor-V., die mittlere eine Auflösung dieses Körpers in Kartoffelfuselöl und die untere Salzsäure (Balard).

Es ist eine farblose Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, aromatischem Geruch; sie ist in Wasser unlöslich, siedet gegen 102°, reagirt vollkommen neutral und fällt salpetersaures Silberoxyd nicht. Sie brennt wie alle chlorhaltigen Körper mit einer Flamme deren Saum grün gefärbt ist (Cahours). Leitet man den Dampf des Chlor-V. auf geschmolzenes Kalihydrat, so bilden sich Wasser, Chlorkalium und normal-Paramilen (Balard).

$$C^5(H^{11}Cl) + (KH)O = H^2O + KCl + C^5H^{10}.$$

Durch Behandeln des Chlor-V. mit Kalium würde man wahrscheinlich das normal-V. (139) erhalten. Mit einfach Schwefelkalium liefert das Chlor-V. Schwefel-Amyläther; mit Kaliumsulfhydrat gibt es Schwefel-Amylol (Balard):

$$2C^5(H^{11}Cl) + K^2S = C^{10}H^{22}S + 2KCl$$
$$C^5(H^{11}Cl) + (KH)S = C^5H^{12}S + KCl.$$

Diese Reaktionen sind denen des Chlor-Acetens (219), unter denselben Umständen, vollkommen ähnlich.

Neunfachchlor-Valeren (Chlor-Amylenchlorhydrat). — $C^5(H^3Cl^9)$. — Es entsteht durch verlängerte Einwirkung des

Chlors auf den vorhergehenden Körper, unter dem Einfluss des Sonnenlichtes. Farblose, wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, campherartigem Geruch (Cahours).

Brom-Valeren (Amilenbromhydrat). — $C^5(H^{11}Br)$. — Farblose, flüchtige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von schärfem Geschmack und stechendem Knoblauchgeruch. Wässriges Kali oder Natron verändern es nur äusserst langsam; die weingeistigen Alkalien zersetzen es rasch (Cahours).

Jod-Valeren (Amilenjodhydrat). — $C^5(H^{11}J)$. — Um es darzustellen, lässt man ein Gemisch von 8 Th. Jod, 15 Th. Kartoffelfuselöl und 1 Th. Phosphor bei gelinder Wärme reagiren und destillirt das Produkt langsam. Das Destillat wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und zwei oder dreimal rectificirt.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von stechendem Geschmack und knoblauchartigem Geruch. Im Sonnenlichte zersetzt es sich nach und nach. Es siedet gegen 120°; seine Dampfdichte ist gleich 6,675 gefunden worden. Es entzündet sich nicht beim Annähern eines brennenden Körpers; aber sein Dampf brennt mit purpurrother Flamme. Weingeistiges Kali zersetzt es rasch (Cahours).

Nitro-Valeren (Salpeteräther des Kartoffelfuselöls). — $C^5(H^{11}X)$. — Entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl. Gelbliche Flüssigkeit deren Farbe in der Wärme dunkler wird; ihr Geruch ist betäubend. Sie siedet bei 96°, destillirt ohne Veränderung über und detonirt nicht (Balard).

Geschlecht Paramilen R.

345. Es ist mit den GG. Aetheren (1te Fam.) Butyren (4te Fam.), Amilen (10te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Paramilen (Kohlenwasserstoff des Amyl-Alkohols). — C^5H^{10}. — Dieser Körper kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Man erhitzt ein Gemisch von gleichen Volumtheilen Kartoffelfuselöl und Schwefelsäure, welche man mit ihrem Volum Wasser verdünnt hat; das Destillat wird

mit Aetzkali gewaschen und bei einer niedrigen Temperatur rectificirt ([1]). Man erhält dasselbe Produkt, wenn man in der Wärme Lösungen von Chlorzink und von Kartoffelfuselöl vermischt und das Gemisch destillirt. Man kann auch das Chlor-Valeren durch geschmolzenes Kalihydrat zersetzen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch; sie siedet gegen 30°, brennt mit weisser Flamme und gibt mit Schwefelsäure ein gepaartes Salz (Balard).

Werden die bei der Destillation des Cautschoucs gebildeten Produkte fractionnirt, so bestehen die flüchtigsten, durch eine Kältemischung condensirten Oele aus normal-Butyren (296) und wahrscheinlich auch aus normal-Paramilen. Bouchardat nennt letztern Körper *Caoutschen*. Er erstarrt in einer Kältemischung zu einer weissen Masse, welche bei — 2° schmilzt; die klare Flüssigkeit siedet bei + 14° (?) und besitzt bei — 2° ein spec. Gew. von 0,65. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Alkalien üben keine Wirkung auf ihn aus. Er vermischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Er gibt bei der Analyse Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie im ölbildenden Gase.

Einer der beiden Kohlenwasserstoffe, welche Masson durch Einwirkung des Zinkchlorürs auf normal-Alkohol erhalten, zeigt ebenfalls einige Aehnlichkeit mit normal-Paramilen. Marchand hat unter dem Namen *Aetheron* ein sehr flüchtiges Produkt beschrieben, welches das schwere Weinöl (302) bei der trocknen Destillation der Sulfovinate begleitet. Er gibt über diesen Körper folgendes an. In einer auf — 10° abgekühlten Vorlage gesammelt, stellt er eine leichte, wasserhelle Flüssigkeit dar, welche nach saurem, verdorbenem Kohl riecht; er siedet ungefähr bei + 30°, ist leicht entzündbar und brennt mit matter Flamme. Zehn Pfunde ätherschwefel-

(1) Was bei dieser Temperatur nicht übergeht, besteht aus unzersetztem Kartoffelfuselöl, aus Kohlenwasserstoffen deren Siedpunkt bei 300° liegt (Cahours Amilen) und wahrscheinlich auch aus normal-Amyläther (10 Fam.).

sauren Kalk haben keine hinreichende Menge geliefert, um seine Zusammensetzung mit Sicherheit zu ermitteln.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass Marchand's Aetheron mit Balard's Kohlenwasserstoff identisch ist.

Geschlecht Amylol $R+^2O$.

346. Mit den GG. Methol (198) und Alkohol (226) homolog.

Normal-Amylol (Kartoffelfuselöl, Amyl-Alkohol, Amilenbihydrat, Amyloxydhydrat). — $C^5H^{12}O$. — Diese Alkoholart entsteht bei der Gährung des Zuckers ([1]). Die mit Kartoffeln oder Weintrauben bereiteten, gewöhnlichen Branntweine verdanken diesem Körper oder seinem Oxydationsprodukt (Valeriansäure), ihren schlechten Geschmack und unangenehmen Geruch. Man erhält ihn bei der Destillation des Kartoffelbranntweins, indem man die letzten Produkte, so bald sie trüb werden für sich sammelt. Das rohe Produkt enthält viel Wasser und gewöhnlichen Alkohol; man schüttelt es mit Wasser, giesst das oben auf schwimmende Oel ab, trocknet es über Chlorcalcium, um es dann zu rectificiren. Es ist rein sobald sein Siedpunkt bei 132° constant bleibt (Cahours).

Das normal-Amylol ist ein farbloses, sehr dünnflüssiges, flüchtiges Oel, von starkem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Sein Dampf verursacht Brustbeklemmungen und heftigen Husten. Es entzündet sich schwer und muss zuvor erhitzt werden; es brennt dann mit einer rein blauen Flamme. Das spec. Gew. des normal-A. ist 0,8184 bei 15°. Es siedet bei 132° (Cahours); seine Dampfdichte ist gleich 3,147 = 2 Vol. gefunden worden (Dumas). Es macht auf dem Papier Flecken, welche aber bald verschwinden. Es ist in Wasser schwer löslich; Alkohol, Aether und flüchtige Oele lösen es in allen Verhältnissen. Bei — 20° erstarrt es zu krystallinischen Blättern.

(1) Durch Rectification der bei der Gährung des Runkelrübenzuckersatzes gebildeten Produkte erhält man ebenfalls normal-Amylol (Gaultier de Claubry).

Bewahrt man es in schlecht verschlossenen Flaschen auf, so verwandelt es sich theilweise in Valeriansäure; unter dem Einflusse des Platinmohrs erfolgt diese Umwandlung sehr rasch (131). Kalikalk bewirkt dieselbe Metamorphose (141).

Concentrirte Schwefelsäure paart sich mit ihm zu Sulfamilat; wird das Gemenge erhitzt, so gehen Kohlenwasserstoffe, unter andern Paramilen, über (344); durch Erhitzen des normal-A. mit wasserfreier Phosphorsäure (man sehe G. Amilen 10te Fam.) oder mit Zinkchlorür erhält man ähnliche Produkte.

Salpetersäure verwandelt es in Nitro-Valeren (343), in normal-Valerat und in normal-Valeramylol (10te Fam.) je nach der Concentration und der Temperatur des Gemisches. Salzsäure verwandelt es in Chlor-Valeren.

Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure bilden mit ihm gepaarte Verbindungen. Destillirt man es mit Oxalsäure so erhält man normal-Oxamylol (12te Fam.) (Balard).

Durch Destillation mit Phosphorchlorid liefert es Chlor-Valeren; mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Acetat destillirt, gibt es normal-Acetamylol (7te Fam.) (Cahours).

Chlorgas greift es heftig an und es bildet sich eine schwere Flüssigkeit (*Chloramilal*), welche sich zu normal-A. verhält, wie Dreifachchlor-Acetol (2te Fam.) zu normal-Alkohol (Cahours).

Zinnchlorid verbindet sich direkt mit normal-A. zu Krystallen, welche sich an feuchter Luft rasch zersetzen; unter dem Einflusse der Hitze zeigen sie dieselben Erscheinungen, wie die Krystalle, welche Kuhlmann mit gewöhnlichem Alkohol erhalten hat (Gerhardt).

347. *Schwefel-Amylol* (Mercaptan des Kartoffelfuselöls). — $C^5H^{12}S$. — Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung des Kalium-Sulfhydrats auf Chlor-Valeren. Es ist eine stinkende Flüssigkeit, welche gegen 125° siedet und durch Quecksilberoxyd heftig angegriffen wird, indem eine weisse Verbindung entsteht (Balard).

Geschlecht Pyrogaïol $R-^2O$.

348. *Normal-Pyrogaïol.* — C^5H^8O. — So nenne ich das leichte Oel, welches man bei der trocknen Destillation des Guajakharzes erhält ([1]). Es ist farblos und besitzt einen angenehmen Geruch nach bittern Mandeln. Es siedet bei 118°. Seine Dampfdichte ist gleich 2,92 = 2 Vol. gefunden worden; sein spec. Gew., im flüssigen Zustande, ist 0,874. Es oxydirt sich an der Luft und verwandelt sich in eine Substanz, welche in schönen Blättern krystallisirt (Deville). Im Falle diese Krystalle $C^5H^8O^2$ enthalten und sauer sind, wird das normal-Pyrogaïol zu einem Aldehyd und mit normal-Acrolein (3te Fam.) homolog.

Geschlecht Valerat RO^2.

349. Die Valerate, mit den Formiaten (1te Fam.) und den Acetaten (2te Fam.) homolog, bilden sich durch Einwirkung oxydirender Körper auf die GG. Valeren, Amylol u. s. w. Man erhält sie auch durch Zusammenschmelzen der Normalgattungen der GG. Valerol (6te Fam.) und Pimelat (7te Fam.) mit Kali. Es bildet sich ebenfalls Valerat in ziemlich reichlicher Menge, wenn man rohen Indig (Gerhardt) oder Lycopodium (Winkler) auf eine ähnliche Weise behandelt; allein diese

(1) Bei der trocknen Destillation des Guajakharzes erhält man das leichte Oel C^5H^8O, eine in Schuppen krystallisirte Substanz (C^7H^8O?), welche sich ohne Zersetzung verflüchtigt, ein schweres Oel (*Pyrogaïnsäure*) und brandige Produkte von eigenthümlicher Natur (Deville).

Sobrero (*Ann. der Chemie und Pharm.* Bd. XLVIII S. 9.) hat in dem schweren Oel gefunden: Kohlenstoff 68,3–68,8–68,9–68,6; Wasserstoff 6,7–6,8–6,8–6,9; Dampfdichte 4,9. Er gibt ihm die Formel $C^{15}H^{18}O^4$ = 4 Vol., welche mir aber unrichtig zu seyn scheint. Uebrigens ist das Oel sehr schwer zu reinigen und vollkommen zu trocknen. Sobrero hat sein Aequivalent durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Bleiessig bestimmt; er hat auf diese Art die Verbindung $C^{15}H^{16}O^4,2Pb^2O$ erhalten. Allein diese Methode ist fehlerhaft und kann zu keinen genauen Resultaten führen.

Substanzen geben kein reines Valerat; es ist immer mit Formiat vermischt ([1]). Die Wurzel von *Athamanta oreoselinum* enthält einen krystallinischen Stoff ([2]), welcher durch Schmelzen mit Kali viel Valerat liefert (Winkler).

Die Säure, welche Chevreul aus dem Delphinöl und aus den Beeren von *Viburnum Opulus* geschieden hat, zeigt alle Eigenschaften der Valeriansäure und ich theile die Meinung von Dumas, welcher die Identität dieser Säuren annimmt ([3]).

Normal-Valerat (Valeriansäure, Baldriansäure, Delphinsäure, Phocensäure). — $C^5H^{10}O^2$. — Findet sich in den wässrigen Destillationsprodukten der Baldrianwurzel vor. Dumas und Stas bereiten es mit Kartoffelfuselöl (346) auf folgende Weise: Dieses Oel wird in einen Kolben gebracht und mit einer Lage von Kali, welches man mit seinem Gewicht Kalk vermischt hat, bedeckt. Auf einen Theil Oel wendet man 10 Th. Kalikalk an. Die Temperatur des Gemisches steigt beträchtlich; man erhitzt den Kolben in einem Oelbade bis gegen 200°. Die Masse wird weiss und entbindet Wasser-

(1) Dieser Umstand hat Winkler veranlasst die Identität der Valeriansäure mit der Säure, welche der Indig und das Lycopodium liefern, zu läugnen. Allein durch eine aufmerksame Untersuchung dieser Produkte überzeugt man sich leicht, dass meine Aussage gegründet ist.

(2) Berzelius nennt ihn *Athamantin*. Um ihn zu erhalten, zieht man, nach Winkler, die Wurzel mit Alkohol von 80 pCt. aus, destillirt den Auszug zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Aether, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und lässt den Aether verdunsten. Es bleibt eine ölartige Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; man löst sie in kochendem Alkohol auf, woraus sie beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisirt; dieser Körper zersetzt sich bei der trocknen Destillation und liefert ein flüchtiges Produkt, welches, dem Geruche nach, an Rübsamenöl erinnert; benetzt man ihn mit Salpetersäure oder mit concentrirter Schwefelsäure, so liefert er Valeriansäure. Geschmolzenes Kali verwandelt ihn rasch in Valerat.

(3) Chevreul nimmt für die Delphinsäure die Zusammensetzung $C^{10}H^{17}O^4 = C^5H^8\,{}^1\!/\!_2O^2$ an. Allein die grösste Anzahl der Analysen dieses berühmten Chemikers weisen einen kleinen Verlust von Wasserstoff aus.

stoffgas in reichlicher Menge; wenn man mit 40 Gr. Oel arbeitet, so ist es nöthig die Masse 10 bis 12 Stunden lang zu erhitzen. Sobald die Entwicklung des Wasserstoffgases aufgehört hat, verschliesst man den Kolben mit einem Pfropf und lässt ihn so erkalten. Die Masse wird dann rasch mit Wasser angerührt und in einer Retorte mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, welche man in kleinen Portionen zusetzt, destillirt. Die Dämpfe werden durch eine vorgeschlagene Lösung von kohlensaurem Natron absorbirt und das Natrium-V., nachdem es getrocknet worden, mit Phosphorsäure destillirt.

Das normal-Valerat ist sehr dünnflüssig, farblos, besitzt einen starken und hartnäckigen Baldriangeruch und schmeckt sauer, indem es auf der Zunge einen weissen Fleck hervorbringt. Bei 16°5 ist sein spec. Gew. 0,937 ([1]). Es siedet ohne sich zu zersetzen bei ungefähr 175°. Bei — 15° bleibt es vollkommen klar. Es ist leicht entzündbar und brennt mit russender Flamme. Seine Dampfdichte ist gleich 3,68—3,66 = 2 Vol. gefunden worden (Dumas und Stas).

So oft man die Valerainsäure von einem im Wasser aufgelösten Valerat abscheidet, erhält man sie in Form eines Hydrates $C^5H^{10}O^2 + aq.$, welches in der Hitze sein Wasser verliert.

Chlorgas greift es heftig an, indem es ihm Wasserstoff entzieht und chlorhaltige aus demselben G. abgeleitete Gattungen liefert. Salpetersäure verändert es weder in der Kälte noch in der Wärme. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es in der Wärme unter Entwicklung von schwefliger Säure (Dumas und Stas).

Wasser löst es in reichlicher Menge auf, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen.

Die Metall-Valerate besitzen alle einen schwachen Geruch nach Baldrian.

Kalium-Valerat. — Zerfliessliches Salz.

Baryum-Valerat (delphinsaurer Baryt). — $C^5(H^9Ba)O^2$

(1) Chevreul fand für seine Delphinsäure ein spec. Gew. von 0,932 bei 18°

$+$? aq. — Es krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden Säulen und besitzt eine schwach alkalische Reaktion. Es verwittert an der Luft indem es 2,44 pCt. Wasser verliert. Es löst sich sehr leicht im Wasser auf; seine verdünnte Lösung zersetzt sich nach und nach, es entwickelt sich ein Geruch nach altem Käse und kohlensaurer Baryt, mit schleimigen Flocken vermischt, setzt sich ab (Chevreul).

Silber-Valerat. — $C^5(H^9Ag)O^2$. — Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich in kochendem Wasser löst, woraus es beim Erkalten in zahnförmigen Massen krystallisirt; am Lichte schwärzt es sich ausserordentlich rasch.

350. *Dreifachchlor-Valerat* (Chlorvalerisinsäure, acide chlorovalérisique). — $C^5(H^7Cl^3)O^2$. — Man erhält diese Säure immer wenn man trocknes Chlorgas in wasserfreies normal-V. leitet, welches vor dem Zutritt des Lichtes geschützt ist. Es ist ein dickflüssiges, durchsichtiges Oel, schwerer als Wasser, geruchlos, von scharfem, brennendem Geschmack. Es zersetzt sich bei 110° oder 120° unter Entwicklung von Salzsäure. Die Alkalien lösen es auf und die Säuren fällen es unverändert aus diesen Lösungen heraus. Seine Auflösung fällt salpetersaures Silberoxyd; allein der Niederschlag löst sich in Salpetersäure (Dumas und Stas).

Vierfachchlor-Valerat (Chlorvalerosinsäure, acide chlorovalérosique). — $C^5(H^6Cl^4)O^2$. — Dumas und Stas haben es erhalten, indem sie Chlorgas bis zur Sättigung in trocknes, dem Sonnenlichte ausgesetztes normal-V. einleiteten. Es ist ein halbflüssiger, farbloser Körper, welcher schwerer ist als Wasser, sich über 150° zersetzt und die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien austreibt. Mit Wasser zusammengebracht nimmt es eine gewisse Menge davon auf und wird flüssig; die gebildete Verbindung enthält $C^5(H^6Cl^4)O^2 + aq.$; frisch bereitet, trübt sie salpetersaures Silberoxyd nicht.

Vierfachchlorsilber-Valerat (chlorvalerosinsaures Silberoxyd). — $C^5(H^5AgCl^4)O^2$. — Man erhält es durch Fällen des Vierfachchlorammoniak-V. durch neutrales salpetersaures Silberoxyd. Das so erhaltene Salz ist weiss, krystallinisch.

im Wasser schwer löslich, in Salpetersäure sehr leicht löslich (Dumas und Stas).

Geschlecht Butyromethol RO^2.

351. Mit dem G. Valerat isomer, mit den GG. Formomethol (2te Fam.), Acemethol (3te Fam.), Formalkohol (3te Fam.), Acetalkohol (4te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Butyromethol (Methylen-Butyrat, buttersaures Methyloxyd). — $C^5H^{10}O^2$. — Vermischt man Buttersäure mit Holzgeist und Schwefelsäure, so bildet sich augenblicklich eine beträchtliche Menge von normal-B., welches sich von der Flüssigkeit abscheidet. Dieser Aether ist flüssig, farblos, brennbar, von eigenthümlichem Geruch, welcher mit dem des Holzgeistes einige Aehnlichkeit besitzt. Er ist in Wasser kaum löslich und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Holzgeist; sein Siedpunkt liegt bei 102°. Seine Dampfdichte ist gleich 3,52 = 2 Vol. gefunden worden (Pelouze und Gelis).

Geschlecht Cantharidin $R^{-4}O^2$.

352. Dieser Körper ist noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden.

Normal-Cantharidin. — $C^5H^6O^2$. — Die Canthariden verdanken diesem, durch Robiquet entdeckten Stoff, ihre blasenziehende Wirkung. Um ihn zu erhalten zieht man die Canthariden in einem Deplacirapparate mit Alkohol von 0,84 aus; nachdem der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt worden, bildet der Rückstand zwei Schichten, wovon die obere grün und ölig ist und beim Erkalten erstarrt. Man reinigt das Produkt durch Auflösen in kochendem Alkohol.

Das Cantharidin ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 210° und sublimirt sich in Nadeln; aus seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in Schuppen. Es löst sich in Schwefelsäure auf, allein das Wasser fällt die Lösung. Es löst sich auch in

Aetzkali, woraus es durch Essigsäure gefällt wird. In Ammoniak ist es unlöslich. Die fetten und flüchtigen Oele nehmen es auf. Ein Gran Cantharidin in einer Unze Fett aufgelöst, bewirkt noch eine starke Vesication (Thierry).

Diese Substanz ist nur unvollkommen untersucht worden; da sie sich aber ohne Zersetzung verflüchtigt und die flüchtigen Substanzen im Allgemeinen wenig Sauerstoff enthalten, so scheint mir die Formel $C^5H^6O^2$ (Regnault) ihr Aequivalent richtig auszudrücken.

Geschlecht Carbalkohol RO^3.

353. Mit dem G. Carbomethol (3te Fam.) homolog.

Normal-Carbalkohol (Kohlensäure-Aether, kohlensaures Aethyloxyd). — $C^5H^{10}O^3$. — Erwärmt man normal-Oxalkohol (Oxaläther) mit Kalium in einem Kochsalzbade, so entbindet sich Kohlenoxydgas während der ganzen Dauer der Reaktion und es bildet sich ein Körper, welchen Wasser als ein farbloses Oel aus dem Rückstande ausscheidet (138). Es bildet sich ferner ein rother Extractivstoff, wahrscheinlich nur in Folge einer secundären Reaktion (Ettling).

Dieses Oel ist der Kohlensäure-Aether des Alkohols; weingeistiges Kali zersetzt es in Carbonat und in Alkohol. Es ist wasserhell, farblos, von süssem Geruch und von brennendem Geschmack. Sein spec. Gew. ist 0,975 bei 19°; es siedet bei 125° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Seine Dampfdichte ist gleich 4,09 gefunden worden (Cahours).

Vierfachchlor-Carbalkohol (Cahours's éther carbonique bichloruré). — $C^5(H^6Cl^4)O^3$. — Leitet man einen Strom von Chlorgas in den vorhergehenden Körper, während er in einer Retorte dem gewöhnlichen Tageslichte ausgesetzt ist, so wird das Gas aufgenommen und es entwickelt sich Salzsäure in reichlicher Menge; die Flüssigkeit muss zuletzt im Wasserbade erwärmt werden. Im reinen Zustande ist das Vierfachchlor-Carbalkohol eine farblose, schwere Flüssigkeit von süssem Ge-

ruch; sie ist im Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Durch die trockne Destillation wird sie zerstört.

Ueberchlor-Carbalkohol. — $C^5Cl^{10}O^3$. — Unter dem verlängerten Einfluss des Chlors und des Sonnenlichtes tauscht das Vierfachchlor-Carbalkohol seinen ganzen Wasserstoffgehalt gegen Chlor aus. Das Produkt stellt eine krystallinische Masse dar, welche man nicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus Aether reinigen kann, weil sie hierbei theilweise zersetzt wird und eine schmierige Beschaffenheit annimmt. Man muss sie zwischen Fliesspapier auspressen, sie rasch mit kleinen Mengen Aether abwaschen, wieder auspressen und einige Tage lang im trocknen Vacuum stehen lassen. Man erhält so eine in kleinen, schneeweissen Nadeln krystallisirte Substanz von ziemlich schwachem Geruch. Sie schmilzt bei gelinder Wärme und zersetzt sich bei einer höhern Temperatur. Mit Kali behandelt, gibt sie Chlorür und ein chlorhaltiges, noch nicht untersuchtes Kalisalz (Cahours).

Geschlecht Pyromeconat $R-^6O^3$.

354. Produkt der trocknen Destillation der Meconate (7te Fam.) und der Comenate (6te Fam.).

$$C^7H^4O^7 = 2CO^2 + C^5H^4O^3.$$
$$C^6H^4O^5 = CO^2 + C^5H^4O^3.$$

Normal-Pyromeconat (Sertuerner's sublimirte Meconsäure, Brenzmeconsäure, Pyromeconsäure). — $C^5H^4O^3$. — Erhitzt man Meconsäure auf 220°, so entbindet sie kohlensaures Gas und verwandelt sich in Comensäure; bei einer höhern Temperatur zersetzt sich diese ebenfalls und liefert normal-P., dessen Menge ungefähr den fünften Theil der angewandten Meconsäure beträgt; die Sublimation geht leicht von Statten, allein es erfolgt zu gleicher Zeit eine secundäre Zersetzung, indem etwas Essigsäure und Wasser übergeht, während in der Retorte eine nicht flüchtige Substanz zurückbleibt, welche bei einer höhern Temperatur ebenfalls brandige Produkte liefert (Robiquet).

Das normal-P. wird durch Auspressen zwischen Fliesspapier und durch Sublimiren bei gelinder Wärme gereinigt. Man kann es auch in heissem Wasser oder Alkohol auflösen und durch Erkalten krystallisiren lassen.

Es ist farblos, krystallisirt in Nadeln, in Tafeln oder in langen Octaëdern. Sein Geschmack ist sehr sauer und hintennach bitter. Es schmilzt zwischen 120° und 125° zu einer ölartigen Flüssigkeit; es sublimirt sich ohne Rückstand. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, seine Lösung reducirt die Goldsalze in der Siedhitze und färbt die Eisenoxydsalze dunkelroth.

Eine Lösung von Pyromeconsäure wird durch Bleizucker nicht gefällt, da das Blei-P. in dieser Säure, so wie auch in Essigsäure sich löst (Robiquet).

Blei-Pyromeconat. — $C^5(K^3Pb)O^3$. — Das normal-P. löst Bleioxydhydrat auf; sobald die Flüssigkeit dem Sättigungspunkte nahe kommt, setzt sich das Blei-P. als ein weisses Pulver ab (Robiquet).

Kupfer-Pyromeconat. — $C^5(H^3Cu)O^3$. Kocht man einen Ueberschuss von Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von normal-P., so färbt sich die Flüssigkeit grün und setzt beim Erkalten ein smaragdgrünes Salz in dünnen Nadeln ab, welche sich in Wasser und in Alkohol schwer lösen (Stenhouse).

Zweidritteleisen-Pyromeconat (Pyromeconate ferrique). — $C^5(H^3Fe\beta)O^3$. — Lässt man Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von normal-P. kochen, so bildet sich ein rothbraunes, im Wasser unlösliches Pulver, welches sich aber durch Zusatz von einigen Tropfen Säure mit schönrother Farbe auflöst und beim Erkalten zinnoberrothe Krystalle absetzt. Man kann letztere durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer verdünnten und kochenden Lösung von normal-P. als blutrothe, wohlausgebildete Rhomboëder erhalten (Stenhouse).

Silber-Pyromeconat. — Wird eine Lösung von normal-P. mit Silberoxyd digerirt, so bildet sich eine voluminöse, hellgraue Verbindung, welche sich schon in der Kälte zersetzt, indem sie schwarz wird. Durch Zusatz von salpetersaurem

Silberoxyd zu einer Lösung von normal-P. bildet sich kein Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich nicht; in der Siedhitze wird aber das Silbersalz theilweise reducirt. In einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet das normal-P. augenblicklich einen weissen, gallertartigen Niederschlag, welcher rasch braun wird, selbst im luftleeren Raume (Stenhouse).

Es gelingt nicht, vermittelst eines Gemisches von Alkohol und von Schwefelsäure, eine Aetherverbindung mit dem normal-P. darzustellen.

Geschlecht Citraconid $R^{-6}O^4$.

355. Produkt der trocknen Destillation der Citronensäure (6te Fam.), mit den GG. Pyromeconat und Pyromucat isomer.

Normal-Citraconid (wasserfreie Citraconsäure, Citribicsäure). — $C^5H^4O^3$. — Dieses Anhydrid macht dem grössten Theile nach das ölartige Produkt aus, welches bei der trocknen Destillation des normal-Citrates übergeht. Destillirt man dieses Produkt, so sammeln sich in der Vorlage zwei Flüssigkeiten von verschiedenem spec. Gew. Die obere Schichte ist Wasser, die schwerere das normal-C. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, welche nicht erstarrt (Crasso).

Das normal-C. entsteht durch Entwässerung des normal-Citraconats (wasserhaltige Citraconsäure oder Jtaconsäure), und verhält sich zu diesem wie normal-Succinid (309) zu normal-Succinat.

$$C^5H^6O^4 = H^2O + C^5H^4O^3.$$

Man sieht demnach leicht ein, dass es nöthig ist, das normal-C. mehrere Male zu destilliren um es rein, d. h. ganz frei von Citraconat zu erhalten.

Das normal-C. stellt ein sehr dünnflüssiges, farb- und geruchloses Liquidum dar; sein spec. Gew. ist 1,247 bei 14°. Es zieht die Feuchtigkeit der Luft an und löst sich, mit Wasser geschüttelt, nach und nach in demselben auf, indem es sich

wieder in normal-Citraconat verwandelt. Es destillirt schon mit den Wasserdämpfen über, siedet aber erst bei 212° (Crasso).

Es nimmt trocknes Ammoniakgas begierig auf, indem es sich stark erhitzt; das Produkt stellt eine glasartige, sehr zerfliessliche Masse dar, welche gleiche Aeq. NH^3 und normal-C. enthält ([1]). Löst man es im Wasser auf, so liefert es (saures) Ammoniak-Citraconat.

Geschlecht Pyromucat $R-{}^6O^3$.

356. Mit den GG. Pyromeconat und Citraconid isomer; Produkt der trocknen Destillation der Schleimsäure:

$$C^6H^{10}O^8 = CO^2 + 3H^2O + C^5H^4O^3.$$

Normal-Pyromucat (Brenzschleimsäure). — $C^5H^4O^3$. — Um es zu erhalten trocknet man im Wasserbade die Produkte der trocknen Destillation der Schleimsäure und sublimirt den Rückstand bei 140°. Das Sublimat wird durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt (Houtou-Labillardière).

Das normal-P. bildet lange, farblose und glänzende Blätter, welche bei 130° schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Es löst sich in 26 Th. kalten und in 4 Th. kochenden Wassers auf; in Alkohol ist es ebenfalls sehr leicht löslich.

Es ist mit normal-Pyromeconat isomer, unterscheidet sich aber von ihm durch folgende Eigenschaften: das Pyromeconat bringt in den Eisenoxydsalzen eine schöne rothe Färbung hervor, während das P. sie schmutzig grün färbt; das P. fällt den Bleiessig, das Pyromucat besitzt diese Eigenschaft nicht. Das P. reducirt die Silbersalze unter Gasentwicklung und Absatz eines schwarzen Pulvers, während das Pyromeconat einen Silberspiegel hervorbringt. Durch Kochen eines Gemisches von P., von Alkohol und von Schwefelsäure erhält man normal-Pyromucalkohol (7te Fam.); das Pyromeconat bildet keinen Aether (Stenhouse).

Silber-Pyromucat. — $C^5(H^3Ag)O^3$. — Silberoxyd löst

(1) Es ist wahrscheinlich dem normal-Succinidam ähnlich (326.)

sich in normal-Pyromucat auf und liefert ein Salz, welches in kleinen, weissen Schuppen krystallisirt (Houtou-Lubillardière, Boussingault).

Geschlecht Pyrotartrat $R-^{2}O^{4}$.

357. Dieses Geschlecht, welches mit den GG. Oxalat $C^2H^2O^4$, Succinat $C^4H^6O^4$ u. s. w. homolog zu seyn scheint, bildet sich bei der trocknen Destillation der Tartrate und Paratartrate $C^4H^6O^6$. Ich habe andern Ortes (279) die Reaktion, durch welche es entsteht, schon angeführt.

Normal-Pyrotartrat (feste Brenzweinsäure). — $C^4H^8O^4$. — Um es aus den wässrigen Produkten der trocknen Destillation der Weinsäure darzustellen, wird die Flüssigkeit in einer Retorte destillirt bis der Rückstand sirupdick geworden. Die Vorlage wird dann gewechselt und die Destillation fortgesetzt; die zuletzt übergegangene Flüssigkeit wird stark abgekühlt oder im luftleeren Raume verdunstet; in beiden Fällen scheiden sich unregelmässige Krystalle daraus ab, welche man durch Thierkohle behandelt, um sie farb- und geruchlos zu erhalten (Pelouze).

Durch trockne Destillation des Weinsteinsalzes kann man es in grösserer Menge erhalten; das Destillat wird concentrirt bis es Krystalle absetzt und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Mutterlauge enthält noch Brenzweinsäure, zugleich aber auch Brandöle. Man kann diese durch Salpetersäure zerstören ohne das normal-P. anzugreifen (Weniselos).

Diese Säure krystallisirt in schiefen, auf den Seitenkanten abgestumpften Säulen mit rhombischer Basis; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Sie schmilzt bei 107° oder 110°, siedet bei 140° oder 150° und verflüchtigt sich nachher (1), indem sie sich theilweise zersetzt und einen leichten Rückstand von Kohle hinterlässt (Weniselos).

Eine concentrirte Lösung von normal-P. trübt Kalk-, Baryt-

(1) Wahrscheinlich verliert sie dann H^2O, indem sie sich in ein Anhydrid verwandelt.

und Strontianwasser nicht. Sie bildet mit Bleiessig einen reichlichen, weissen, käseartigen Niederschlag, welcher im Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in einen Ueberschuss von Acetat oder von Säure löst. Sie trübt weder die Lösung des Bleizuckers, noch die des salpetersauren Bleioxyds. Chlor scheint sie nicht zu zersetzen.

Kalium-Pyrotartrat (saures Salz). — $C^5(H^7K)O^4$. — Neutralisirt man 1 Th. Brenzweinsäure durch kohlensaures Kali und versetzt die Lösung mit 1 Th. freier Säure, so erhält man durch freiwilliges Verdunsten farblose, an der Luft unveränderliche Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen und sauer reagiren (Weniselos).

Ammoniak-Pyrotartrat. — Sehr schöne, im Wasser leicht lösliche, saure und an der Luft unveränderliche Rhomboëder.

Doppeltblei-Pyrotartrat. — $C^5(H^6Pb^2)O^4$. — Kalium-P. trübt Bleizuckerlösung nicht augenblicklich; erst nach einigen Minuten, manchmal erst nach einigen Stunden, fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben und einen flockigen Niederschlag von Doppeltblei-P. abzusetzen. Vermischt man eine Lösung von Kalium-P. mit salpetersaurem Bleioxyd, so setzen sich, nach einigen Stunden, Nadeln eines im Wasser etwas löslichen Bleisalzes an die Wände des Gefässes an (Weniselos).

Geschlecht Citraconat $R^{-4}O^4$.

358. Zweibasisches, salinisches Geschlecht; Produkt der trocknen Destillation der Citronensäure (6te Fam.).

$$C^6H^8O^7 = C^5H^6O^4 + H^2O + CO^2.$$

Normal-Citraconat (wasserhaltige Citraconsäure, Brenzaconitsäure, Itaconsäure, Citribicsäure, Citricicsäure, Brenzcitronensäure). — $C^5H^6O^4$. — So lange man bei der trocknen Destillation der Citronensäure, ölartige Streifen am Halse der Retorte sich condensiren sieht, so entbindet sich ausser Wasser und Kohlensäure ein saures, ätzendes Oel, welches in der

Vorlage zu Boden sinkt und manchmal nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Lässt man diese Flüssigkeit sehr langsam, z. B. in einem mit warmem Sande umgebenen Gefässe erkalten, so bilden sich darin feine, sternförmig gruppirte Krystalle; man drückt sie zwischen Fliesspapier aus und lässt sie aus Wasser krystallisiren (Crasso).

Diese Säure ist geruchlos, von stark saurem Geschmack. Aus reinem Wasser krystallisirt, bildet sie gewöhnlich rhombische Octaëder, deren Grundform eine gerade rhombische Säule ist. Bei 10° löst sie sich in 17 Th. Wasser, bei 20° in 10 Th.; ihre Löslichkeit steigert sich mit der Temperatur. Bei 15° löst sie sich in 4 Th. Alkohol zu 88 pCt.; Aether nimmt sie ebenfalls auf (Baup).

Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser; sie schmelzen bei 160° und verflüchtigen sich ohne Rückstand; durch wiederholte Destillationen zersetzen sie sich aber vollständig in Wasser und in normal-Citraconid (Crasso). Ihre Lösung fällt Bleizucker und Bleiessig, und ertheilt den Eisenoxydsalzen eine rothe Färbung (Baup).

Lässt man das normal-Citraconid an der Luft oder in lose verschlossenen Flaschen stehen, so erstarrt es nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, welche nach und nach wieder flüssig wird. Um die Krystalle rein zu erhalten, presst man sie zwischen Filtrirpapier aus und trocknet sie bei einer Temperatur, welche 50° nicht übersteigen darf. Man erhält so vierseitige Säulen, welche durch eine einzige Endfläche begrenzt und an den Kanten abgestumpft sind. Sie lösen sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether auf; sie schmelzen bei 80° und verflüchtigen sich bei einigen Graden über dieser Temperatur. Erhitzt man sie in einer Retorte, so geht Wasser und dann normal-Citraconid über (Crasso). Diese Krystalle sind also eine dimorphe Modification der durch Baup erhaltenen Krystalle und verhalten sich chemisch wie diese.

Doppeltkalium-Citraconat — (neutrales citricicsaures Kali). — Man kann dieses Salz nicht krystallisirt erhalten; im

festen Zustande ist es sehr zerfliesslich und im Alkohol unlöslich (Baup).

Kalium-Citraconat (saures itaconsaures Kali, doppelt citricicsaures Kali). — $C^5(H^5K)O^4$. — Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Blättern; um es zu erhalten, neutralisirt man eine bestimmte Menge Citraconsäure mit kohlensaurem Kali und versetzt die Lösung mit einer gleichen Menge Säure. Die Krystalle enthalten 7,08 pCt. Krystallwasser (Crasso).

Ammoniak-Citraconat (doppelt citricicsaures Ammoniak), — $C^5H^6O^4, NH^3 + aq$. — Man kann dieses Salz in zwei verschiedenen Formen erhalten: wasserfrei, wenn man es bei ungefähr 20° aus einer concentrirten Lösung, in welche man einen Krystall gelegt hat, krystallisiren lässt. Es bildet dann durchsichtige, an der Luft unveränderliche Säulen. Bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei einer niedrigen Temperatur, krystallisirt es mit 1 Aeq. Wasser in langen zugespitzten Säulen, oder in langen Nadeln, welche an der Luft ziemlich rasch verwittern, indem sie ihr Krystallwasser verlieren (1) (Baup).

Doppeltcalcium-Citraconat (neutrales Salz). — Nach Crasso trocknet es zu einer weissen, amorphen Masse ein, welche sich an den Wänden der Gefässe hinaufzieht. Baup hat es in kleinen, nadelförmigen, in einander verschlungenen Säulen erhalten.

Calcium-Citraconat (doppelt citricicsaurer Kalk). — $C^5(H^5Ca)O^4 + aq$. Es erscheint in kleinen, blättrigen, an der Luft unveränderlichen Krystallen, welche 10 pCt. Krystallwasser enthalten. Erwärmt man es auf 140°, so entbindet es normal-C. und der Rückstand wird schwarz; bevor es sich entzündet bläht es sich auf indem es braun wird (Crasso).

Doppeltbarium-Citraconat (neutrales Salz). — Durch Sättigen einer concentrirten und kochenden Lösung von nor-

(1) Da Baup in diesen Verbindungen wasserfreie Citraconsäure annimmt, so betrachtet er natürlich das wasserfreie Ammoniaksalz als ein Hydrat, was unrichtig ist.

mal-Citraconat, erhält man beim Erkalten das Doppeltbaryum-C. als ein weisses krystallinisches Pulver.

Baryum-Citraconat (saures Salz, doppeltcitricicsaurer Baryt). — $C^5(H^5Ba)O^4 + aq$. — Es krystallisirt in kleinen rhombischen Tafeln, deren stumpfe Kanten abgerundet sind (Baup).

Doppeltsilber-Citraconat (itaconsaures Silberoxyd, citricicsaures Silberoxyd). — $C^5(H^4Ag^2)O^4$. — In einer wässrigen Lösung von normal-C. bildet salpetersaures Silberoxyd erst beim Zusatz von etwas Ammoniak einen Niederschlag, welcher sehr voluminös ist und sich in kochendem Wasser auflöst; aus dieser Lösung setzt sich das Salz in sehr langen, dünnen und glänzenden Nadeln ab (Crasso).

Silber-Citraconat (saures Salz). — $C^5(H^5Ag)O^4$. — Dampft man die vom vorhergehenden Salze abfiltrirte Flüssigkeit gelinde ab, so bilden sich darin sechsseitige, durchsichtige, diamantglänzende Säulen. Beim Erhitzen entzünden sie sich und verpuffen (Crasso).

Doppeltblei-Citraconat (brenz-citronsaures Bleioxyd). — $C^5(H^4Pb^2)O^4$. — Vermischt man in der Wärme ein alkalisches C. mit salpetersaurem Bleioxyd, indem man einen kleinen Ueberschuss des alkalischen Salzes beibehält, so fällt körniges Doppeltblei-C. nieder, welches sich im Wasser etwas löst (Dumas).

Blei-Citraconat (doppelt brenzcitronsaures Bleioxyd). — $C^5(H^5Pb)O^4$. — Dieses Salz bildet sich leicht, wenn man das vorhergehende Salz in einem Ueberschuss von normal-C. auflöst und die gehörig abgedampfte Flüssigkeit krystallisiren lässt; man erhält es so in kleinen Krystallen (Dumas).

Man erhält ein überbasisches Salz durch Fällen eines löslichen C. mit Bleiessig.

Liebig unterscheidet in seinem Handbuche Citraconate und Itaconate, welche er als isomer, nicht aber als identisch betrachtet.

Durch aufmerksames Durchlesen der Abhandlungen von

Lassaigne, Dumas, Baup und Crasso überzeugt man sich bald, dass dieser Unterschied nicht stattfindet, und dass aus der Einwirkung der Hitze auf das normal-Citrat nur zwei salinische Geschlechter hervorgehen, nämlich das G. Aconitat (6te Fam.) und das G. Citraconat. Die ölartige Substanz, welche zu gleicher Zeit übergeht, gehört der Klasse der Anhydride an, und kann sich durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in normal-Citraconat verwandeln.

Geschlecht Lipat $R^{-4}O^4$.

358. Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf die fetten Körper, mit dem G. Citraconat isomer.

Werden die Metall-Lipate trocken mit Schwefelsäure erhitzt, so entbinden sie Lipinsäure, welche in Nadeln krystallisirt (Laurent).

Normal-Lipat (Lipinsäure). — $C^5H^6O^4 + aq.$ — Die saure Mutterlauge, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure (18te Fam.), Talgsäure (19te Fam.) oder Margarinsäure (17te Fam.) erhält, und aus welcher schon Pimelinsäure (7te Fam.) und Korksäure (8te Fam.) krystallisirt haben, enthält noch andere feste und im Wasser lösliche Säuren. Um sie zu erhalten muss zuerst der Ueberschuss von Salpetersäure so viel als möglich entfernt werden, wobei man vermeiden muss die Masse durch eine zu weit geführte Concentration zu schwärzen; die neuen Krystalle, welche aus Adipinsäure (6te Fam.) und aus Lipinsäure bestehen, werden gesammelt, getrocknet und in der Wärme im Aether aufgelöst, welcher einige fremde braune Stoffe ungelöst zurücklässt; man lässt dann die Lösung bis zur Hälfte freiwillig verdunsten, giesst die Flüssigkeit von den gebildeten Krystallen ab und dampft sie ein. Man nimmt nun die beiden Produkte, welche sich aus Aether abgesetzt haben, jedes für sich durch Alkohol auf und lässt diesen an der Luft verdunsten. Nachdem man diese Operationen mehrere Male wiederholt hat, erhält man einerseits Adipinsäure in runden, warzenförmigen zusammengehäuften Körnern,

andererseits Lipinsäure in schönen, etwas länglichen Blättchen (Laurent).

Die Lipinsäure ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Erhitzt man einige Decigramme auf einem Glasblatte ohne alles zu schmelzen, so erstarrt die Säure beim Erkalten zu fasrigen Krystallen, während ein anderer Theil sich verflüchtigt und auf der nichtgeschmolzenen Säure in schönen Nadeln, welche Säulen mit rectangulärer Basis darstellen, krystallisirt.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 1 Aeq. Krystallwasser, welches sie beim Sublimiren verliert. Ihr Dampf ist sehr erstickend und verursacht Husten.

Doppeltammoniak-Lipat. Es krystallisirt in langen Säulen.

Doppeltbaryum-Lipat. — $C^5(H^4Ba^2)O^4$. — Eine Lösung von Chlorbaryum trübt das Doppeltammoniak-Lipat nicht augenblicklich; aber nach einiger Zeit bilden sich Krystalle von Doppeltbaryum-Lipat, deren Form eine Säule mit quadratischer Basis, welche in ein Octaëder übergeht, zu seyn scheint. Das krystallisirte Salz verliert nichts im luftleeren Raume (Laurent).

Doppeltsilber-Lipat. — $C^5(H^4Ag^2)O^4$. — Das Ammoniaksalz fällt die Eisen-, Kupfer- und Silbersalze.

Geschlecht Croconat $R-{}^8O^5$.

389. Bei der Darstellung des Kaliums vermittelst eines Gemenges von Kohle und kohlensaurem Kali, erhält man als Nebenprodukt eine schwarze Masse, welche sich oft mit einer heftigen Explosion an der Luft entzündet.

Nach Liebig erhält man denselben schwarzen Körper wenn man einen Strom von trockenem kohlensäurefreiem Kohlenoxydgas über Kalium leitet, welches man in einer breiten Glasröhre schmelzt. Die beiden Körper verbinden sich dann ohne Lichtentwicklung. So bald die Verbindung sich zu bilden anfängt, wird das Kalium an der Oberfläche grün und breitet sich nach allen Richtungen an den Wänden der Glasröhre aus, indem es seinen Metallglanz verliert. Diese Verbindung löst sich im Wasser, unter Entwicklung eines brennbaren Gases, auf.

Diese Lösung ist rothgelb und wird beim Abdampfen hell-

gelb; sie reagirt stark alkalisch und setzt durch Verdunsten an freier Luft oder bei gelinder Wärme lange, goldglänzende, prismatische Nadeln ab, welche Doppeltkalium-Croconat sind; aus der Mutterlauge krystallisiren durchsichtige Rhomboëder von Doppeltkalium Oxalat (L. Gmelin, Liebig).

Diese beiden Salze entstehen nicht unmittelbar durch Einwirkung des Wassers auf die schwarze Masse; sie sind Zersetzungsprodukte eines rothen Salzes, welchem Heller den Namen *rhodizonsaures Kali* gegeben hat, dessen Lösung sich während dem Abdampfen in Croconat, Oxalat und Carbonat zerlegt. (1).

Erhitzt man ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle bis zur Weissglühhitze, so erhält man ausser Kalium Gase, welche einen dicken grauen Rauch mitführen. Dieser condensirt sich in grauen Flocken, die sich oft an der Luft oder bei der Berührung mit Wasser von selbst entzünden; lässt man sie einige Wochen lang an der Luft stehen, so werden sie grüngelb, und nehmen manchmal eine krystallinische Beschaffenheit an, indem sie sich röthen. Ihre wässrige Lösung ist braungelb; bei gelinder Wärme abgedampft gibt sie Croconat. Oft hinterlassen diese Flocken ein rothes Pulver, welches aus Rhodizonat (2) besteht (Liebig).

Die Croconate sind alle gelb, daher ihr Name (aus dem Griechischen *κρόκος*).

Normal-Croconat (Croconsäure). — $C^5H^2O^5$. — Um es

(1) Und nicht freies Kali, wie Heller angibt.

(2) Die Rhodizonate verdanken ihren Namen ihrer rothen Farbe, sie sind sehr unbeständig und unterliegen den allerschwächsten Einwirkungen. Heller drückt das Kalisalz durch $C^3O^5 2K^2O$ aus; Thaulow gibt dem Bleisalz die Formel $C^7O^7,3Pb^2O$. Liebig nimmt diese letztere Formel als die richtige an, indem er sich auf die Zersetzung stützt, welche das Kalisalz beim Erhitzen erleidet. Unter diesen Umständen bildet sich in der That Croconat und Oxalat, während die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaktion gewinnt; Liebig schreibt diese der Gegenwart von freiem Kali zu, allein diese Vermuthung ist höchst unwahrscheinlich. Die alkalische Reaktion rührt offenbar von kohlensaurem Kali her, welches Gmelin übrigens in der Mutterlauge der Darstellung des Croconats nachgewiesen hat.

zu erhalten behandelt man das Doppeltkaliumsalz mit absolutem Alkohol und mit Schwefelsäure; lässt das Gemisch mehrere Stunden lang digeriren, filtrirt dann die Flüssigkeit und lässt sie freiwillig verdunsten. Man erhält so das normal-C. in pomeranzengelben, durchsichtigen Säulen krystallisirt; es ist geruchlos, von sehr saurem, zusammenziehendem Geschmack und röthet Lackmus. Bei 100° verändert es sich nicht; eine stärkere Hitze zersetzt es.

Doppeltkalium-Croconat. — $C^5K^2O^5 + 2$ aq. — Es krystallisirt in feinen Nadeln oder in pomeranzengelben Säulen; es ist vollkommen neutral und besitzt einen salpetrigen Geschmack. Bei einer gelinden Wärme verwittert es durch Verlust seines Krystallwassers. Eine starke Hitze verkohlt es. Durch Chlorgas und durch Salpetersäure wird es zersetzt (L. Gmelin).

Doppeltblei-Croconat. — $C^5Pb^2O^5 +$ aq. — Versetzt man eine Lösung von Doppeltkalium-C. mit Essigsäure und dann mit einer verdünnten und heissen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen glimmerartigen, goldgelben Niederschlag, welcher bei 120° Wasser verliert, indem er dunkler wird.

Doppeltkupfer-Croconat. — $C^5Cu^2O^5 + 3$ aq. — Durch Vermischen von heissen Lösungen von Doppeltkalium-C. und von schwefelsaurem Kupferoxyd oder Kupferchlorid, erhält man beim Erkalten nach und nach prismatische Krystalle von Doppeltkupfer-C. Dieses Salz ist im reflectirten Lichte schön dunkelblau, im durchfallenden Lichte pomeranzengelb, gepulvert citronengelb. Bei 100° verliert es 13,8 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser. Das dritte Aeq. geht erst bei einer Temperatur weg, wo das Salz sich vollständig zersetzt (L. Gmelin).

Geschlecht Tartromethylat $R-^2O^6$.

360. Paarung der Weinsäure mit Holzgeist:

$$C^4H^6O^6 + CH^4O = H^2O + C^5H^8O^6.$$

Alle Tartromethylate verwandeln sich durch Kochen ihrer wässrigen Lösung in Tartrate und in Holzgeist.

Normal-Tartromethylat (Tartromethylsäure, Methylweinsäure) $C^5H^8O^6$. — Man löst bei der Siedhitze Weinsäure in ihrem Gewichte Holzgeist auf und concentrirt die Flüssigkeit unter 100° bis zur Sirupdicke. Sobald man bemerkt, dass der Holzgeist nur langsam übergeht, so versucht man, ob der Sirup noch Weinsäure enthält; ist diess der Fall, so cohobirt man und setzt die Operation fort. Im entgegengesetzten Falle löst man den Sirup in der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf und dampft die Lösung unter 100° ab; man erhält so eine sirupdicke Flüssigkeit, welche durch freiwilliges Verdunsten weisse, farblose, sauerschmeckende Krystalle von normal-T. liefert.

Dieser Körper verändert sich kaum an feuchter Luft; er ist in kaltem Wasser leicht löslich, kochendes Wasser nimmt ihn in allen Verhältnissen auf. Alkohol und Holzgeist lösen ihn ebenfalls auf; in Aether ist er kaum löslich. — Seine wässrige Lösung nimmt beim Sieden 1 Aeq. Wasser auf und erzeugt wieder Holzgeist und Weinsäure.

Erhitzt man die Krystalle dieser Säure, so erhält man unter anderen Produkten, Wasser, Holzgeist und normal-Acemethol (Methylen-Acetat). Ihre Lösung löst Eisen und Zink unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Sie bildet in Baryt- und Kalkwasser Niederschläge, welche sich in einem schwachen Ueberschuss von Säure wieder lösen. Sie fällt die Lösung von schwefelsaurem Kali nicht; in essigsaurem Bleioxyd bildet sie einen pulverförmigen Niederschlag (Guerin-Varry).

Kalium-Tartromethylat. — $C^5(H^7K)O^6 + aq.$ — Es ist weis, geruchlos und krystallisirt in geraden rectangulären Säulen; Wasser löst es in der Wärme weit besser, als in der Kälte. Im trockenen, luftleeren Raume verliert es 4,2 pCt. Krystallwasser. Durch langes Kochen mit Wasser verwandelt es sich in Holzgeist und Kalium-Tartrat (Guerin-Varry).

Baryum-Tartromethylat. $C^5(H^7Ba)O^6 + aq.$ — Vermischt man eine Lösung von Baryt im Holzgeist mit einer Lö-

sung von Weinsäure in derselben Flüssigkeit, so erhält man einen Niederschlag von Baryum-Tartromethylat, welches sich durch Waschen mit Wasser rasch in Tartrat zersetzt (Dumas und Peligot).

Das Baryum-T. ist weiss und schmeckt bitter. Es krystallisirt in geraden Säulen, welche manchmal durch zwei Endflächen ausgespitzt sind. Bei 160° liefern diese Krystalle eine sirupdicke, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, worin Wasser, Holzgeist, normal-Acemethol und eine krystallinische Substanz enthalten sind, welche man durch Verdunsten daraus scheiden kann (Guerin-Varry).

Geschlecht Paratartromethylat $R-^{2}O^{6}$.

362. Es ist mit dem vorhergehenden Geschlecht isomer, und bildet sich durch Einwirkung der Traubensäure auf Holzgeist.

Normal-Paratartromethylat (Methyltraubensäure). — $C^5H^8O^6 + aq.$ — Gerade rectanguläre, auf den Seitenkanten abgestumpfte Säulen, welche in rhombische Säulen übergehen. Ihre Lösung gibt mit Kalkwasser einen Niederschlag, der aus nadelförmigen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirten Säulen besteht, und in einem Ueberschusse von normal-P. unlöslich ist. Sie fällt eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali nicht (Guerin-Varry).

Kalium-Paratartromethylat. — $C^5(H^7K)O^6 + Aq.$ — Gerade Säulen, welche sich durch langes Kochen in Holzgeist und in Paratartrat verwandeln.

Baryum-Paratartromethylat. — $C^5(H^7Ba)O^6 + 2aq.$ — Es krystallisirt in Säulen, deren Basis ein Parallelogramm ist. Der Winkel von zwei angrenzenden Flächen beträgt 119°. Die Neigung der Basis auf eine Fläche ist von 87°, auf die andere ist sie von 113°. Dieses Salz enthält 2 Aeq. Krystallwasser, welches es durch Trocknen an der Luft verliert. Unverwittert wird es bei 60° weich, und entbindet bei 100° Dämpfe, welche sich zu schönen Krystallblättern condensiren (Guerin-Varry).

Geschlecht Sulfamilat $R+^{2}SO^{4}$.

363. Einbasisches gepaartes Salz mit den GG. Sulfomethylat (1te Fam.), Sulfovinat (2te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Sulfamilat (Amylschwefelsäure). — $C^{5}H^{12}SO^{4}$. Vermischt man gleiche Gewichtstheile Kartoffelfuselöl und Schwefelsäure zu 66°, so färbt sich das Gemisch stark und erhitzt sich ohne schwefligsaures Gas zu entbinden. Die Reaktion vollendet sich ohne die Mitwirkung der Hitze. Sättigt man das mit Wasser verdünnte Gemisch mit kohlensaurem Baryt, so erhält man schwefelsauren Baryt und Baryum-S., welches löslich ist und krystallisirt (Cahours).

Giesst man Schwefelsäure nach und nach zu der Lösung dieses Salzes, so bildet sich ein Niederschlag von Sulfat, und man erhält eine Flüssigkeit, welche im concentrirten Zustande etwas sirupartig ist und eine Auflösung von Amylschwefelsäure im Wasser darstellt. Nur ein einziges Mal hat Cahours diese Säure durch freiwilliges Verdunsten in kleinen, feinen Nadeln krystallisirt erhalten.

Diese gepaarte Säure ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; ihr Geschmack ist sauer und bitter, sie röthet Lackmus stark; im concentrirten Zustande zersetzt sie sich beim Sieden, indem das Oel und die Schwefelsäure sich wieder bilden. Dieselbe Zersetzung erfolgt im luftleeren Raume in sehr kurzer Zeit. Sie fällt keine einzige Salzlösung.

Kalium-Sulfamilat. $C^{5}(H^{11}K)SO^{4}$. — Dieses Salz ist fett, farblos, sehr bitter, in heissem und in kaltem Wasser und in Alkohol leicht löslich; es krystallisirt aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung, durch freiwilliges Verdunsten in feinen, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehenden Nadeln; manchmal nimmt es weniger bestimmte Formen an und bildet Schuppen.

Baryum-Sulfamilat. — $C^{5}(H^{11}Ba)SO^{4}$. — Das Salz, welches man durch Sättigen des Gemisches von Schwefelsäure und Kartoffelfuselöl mit kohlensaurem Baryt enthält, ist durch einen braunen Stoff verunreinigt, wovon man es leicht trennen

kann, wenn man die Lösung bei gelinder Wärme abdampft, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Die zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle werden wieder im Wasser aufgelöst und durch Thierkohle behandelt. Man erhält sie dann in Form von perlmutterglänzenden, bittern Blättern, welche sich in Wasser und in Alkohol lösen, aber in Aether kaum löslich sind. Ihre Lösung zersetzt sich durch langes Kochen in Kartoffelfuselöl und in schwefelsauren Baryt.

Calcium-Sulfamilat. — $C^5(H^{11}Ca) SO^4$. — Warzenförmige, fett anzufühlende Krystalle, welche sich in Wasser leicht lösen und einen bittern und stechenden Geschmack besitzen. Eine vollkommene, klare, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung dieses Salzes trübt sich, sobald man sie zum Sieden erhitzt.

Blei-Sulfamilat. — $C^5(H^{11}Pb)SO^4$. — Kleine, blendend weisse Blättchen, welche im Wasser leicht löslich sind und zugleich süss und bitter schmecken. Ihre Lösung zersetzt sich leicht, besonders in der Siedhitze.

Silber-Sulfamilat. — Kleine, farblose, im Wasser leicht lösliche Blätter; um sie zu erhalten, behandelt man die Amylschwefelsäure bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Silberoxyd (Cahours).

Geschlecht Nicotin $R-^3N$.

364. Frische Tabakblätter besitzen nur einen schwachen Geruch und liefern durch Destillation mit Wasser eine krystallisirbare stickstofffreie Substanz, deren Geruch ebenfalls äusserst schwach ist [1]; werden sie trocken aufeinander geschichtet und mit Wasser befeuchtet, so entsteht bald eine Art Gäh-

(1) Dieser Stoff, den man *Nicotianin* genannt hat, ist noch nicht analysirt worden; man erhält ihn nur in kleiner Menge durch Destillation der Tabakblätter mit Wasser. Es ist eine kampferartige, flüchtige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, deren schwacher Geruch dem des Tabakrauchs ähnlich ist. Ihr Geschmack ist aromatisch und bitter. Kali nimmt sie auf, verdünnte Säuren lösen sie nicht.

rung darin, während Sauerstoffgas aufgenommen wird; die Blätter erwärmen sich dann und nehmen den Geruch des zubereiteten Tabaks an. Nach vollendeter Gährung findet man in den Tabakblättern einen stickstoffhaltigen Körper, welcher alle Eigenschaften eines Alkaloïdes besitzt. Die verschiedenen Sorten von Tabak unterscheiden sich von einander, wie die Weine, durch eigenthümliche, riechende Stoffe, welche sich, wie das Alkaloïd, bei der Gährung der Blätter bilden ([1]) (Liebig).

Barral stellt das Nicotin auf folgende Art dar: die Tabakblätter werden mit Wasser ausgezogen, das man mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure angesäuert hat. Die Flüssigkeit wird bis zur Hälfte ihres Volums abgedampft und dann mit Kalk destillirt. Das Destillat enthält das Nicotin, welches man mit Aether auszieht. Der grösste Theil des Aethers wird dann abdestillirt, und der Rückstand vierzehn Tage lang an einem warmen Orte stehn gelassen und zuletzt auf 140° erhitzt, um Ammoniak und einige weniger flüchtige, fremde Stoffe zu entfernen. Die so concentrirte Flüssigkeit wird nun mit Kalk, im Oelbade bei 190°, in einem Strome von Wasserstoffgas destillirt. Die übergegangene Flüssigkeit ist noch schwach gefärbt; durch eine neue Destillation im Wasserstoffgas erhält man sie vollkommen farblos.

Melsens hat kürzlich die Gegenwart des Nicotins in den condensirten Produkten des Tabakrauches nachgewiesen. In dem Wassersacke der Tabakpfeifen sammelt sich eine braune Flüssigkeit von sehr scharfem Geschmack und von brandigem, höchst widrigem Geruch; sie enthält viel Nicotin und ist sehr giftig; einige Tropfen in den Schnabel eines Vogels gebracht, tödten ihn augenblicklich. Aus den flüssigen Brandprodukten von 4,5 Kilogr. Tabak hat Melsens ungefähr 30 Gr. Nicotin gewonnen.

Normal-Nicotin. — C^5H^7N. — Dieses Alkaloïd ([2]) ist

(1) Graham, *Elements of chemistry.* p. 726.

(2) Die Zusammensetzung, welche ich für das Nicotin anführe, ist die, welche sich aus den Analysen von Melsens ableiten lässt

eine farblose, ziemlich dünne Flüssigkeit, deren Geruch an den Tabak erinnert, und die einen beissenden Geschmack besitzt. Es erstarrt nicht bei — 10° und siedet bei ungefähr 250°, zersetzt sich aber theilweise, indem es einen Rückstand von Kohle hinterlässt. Sein specifisches Gewicht im flüssigen Zustande ist 1,048.

Das normal-N. färbt geröthetes Lackmuspapier wieder blau, und bräunt Curcumapapier vorübergehend. — Es ist leicht entzündbar und brennt mit russender Flamme. Es lässt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und mit Aether vermischen; es löst sich auch im Wasser auf; Aether scheidet es aus dieser Lösung vollständig ab. — Die Luft verändert es nach und nach; Salpetersäure, Jod und Chlor zersetzen es. Festes Aetzkali scheint es auch zu zersetzen.

Es löst sich leicht in Säuren auf, indem es sie sättigt; viele seiner Salze sind zerfliesslich. Es ist ein äusserst heftiges Gift. Ein mässig grosser Hund stirbt in weniger als drei Minuten, wenn man ihm einen Tropfen (weniger als 5 Milligr.) Nicotin auf die Zunge bringt (Barral.)

Es kann seyn, dass das N. aus einer eigenthümlichen Säure $C^6H^7NO^2$ entsteht, wie das Anilin aus Anthranilsäure; ebenso könnte man es vielleicht künstlich mit einem Kohlenwasserstoff C^5H^6 oder mit einem sauerstoffhaltigen Körper C^5H^6O erhalten (man sehe *Alkaloïde* S. 140).

Chlorwasserstoff-Nicotin C^5H^7N,HCl. — Dieses Salz ist sehr zerfliesslich; man erhält es in langen wasserfreien Fasern krystallisirt, wenn man es mit trockenem, salzsaurem Gas darstellt und im luftleeren Raume concentrirt. Es ist weiss, flüchtiger als das normal-N., in Aether unlöslich, in Wasser und in Alkohol leicht löslich (Barral).

Chlorplatin-Nicotin. — $C^5H^7N,HCl,PtCl^2$. — Versetzt man eine mit Salzsäure neutralisirte, wässrige Lösung von normal-N. mit Platinchlorid, so entsteht augenblicklich ein gel-

und die ich schon früher, ehe mir diese Analysen bekannt waren, durch Correction der Formel von Barral und Ortigosa angenommen hatte (man sehe S. 151.)

ber und krystallinischer Niederschlag, welcher in Wasser schwer löslich, in Alkohol und in Aether vollkommen unlöslich ist.

Verdünnte Salzsäure löst ihn in der Wärme auf. Mit verdünnten Lösungen erhält man schiefe, vierseitige Säulen, welche dem fünften Krystallsystem angehören (Ortigosa, Barral).

Chlorquecksilber-Nicotin. — $C^5H^7N,HgCl$. — Man erhält es durch Fällen einer Sublimatlösung mit einer Lösung von Nicotin. Der Niederschlag ist weiss, krystallinisch, in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Er zersetzt sich schon theilweise unter 100°, indem er schmilzt und gelb wird (Ortigosa).

Geschlecht Xanthoxyd $R-^6N^4O^3$.

364. *Normal-Xanthoxyd.* — $C^5H^4N^4O^2$. — A. Marcet hat diesen Körper in gewissen Harnsteinen entdeckt; er kommt nur äusserst selten vor und ist noch nicht gehörig untersucht worden. Die Harnblasensteine, in welchen er enthalten ist, sind hellbraun, glänzend und von blättrigem Bruch. Löst man sie in Aetzkali auf und sättigt die Lösung durch kohlensaures Gas, so scheidet sich das normal-X. als ein weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver daraus ab. Salpetersäure löst es ohne Gasentwicklung auf. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen citrongelben Rückstand, welcher sich durch Zusatz von Ammoniak nicht roth färbt. Schwefelsäure löst es ebenfalls auf (Wöhler und Liebig).

Geschlecht Urat $R-^6N^4O^3$.

365. Die Excremente der Vögel (1), der Schlangen und der Insekten bestehen grösstentheils aus Ammoniak-Urat; dieses Salz macht auch einen Bestandtheil des gelben oder braunen

(1) Der Dünger, welcher unter dem Namen *Gouano* bekannt ist, besteht aus den Excrementen der Wasservögel, welche gewisse Inseln der Südsee bewohnen; er enthält viel Ammoniak-Urat.

Satzes aus, welcher sich oft im Harne des Menschen bildet. Gewisse Harnblasensteine enthalten normal- oder Ammoniak-Urat (Scheele); die Concretionen, welche sich in den Gelenken der Gichtkranken bilden, bestehen aus Natrium-Urat (Wollaston).

Die Urate sind noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden.

Normal-Urat (Harnsäure). — $C^5H^2N^2O^3 + 2aq$. Man kocht die Harnsteine oder die Schlangenexcremente mit Aetzkalilauge, filtrirt die Lösung und fällt sie durch Salzsäure; der Niederschlag wird einige Zeit lang in der sauren Flüssigkeit erhitzt, dann auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Um vollkommen reine Harnsäure zu erhalten, fällt man sie aus dem krystallisirten Kalisalz.

Um sie aus den Excrementen der Tauben oder anderer Vögel zu gewinnen, behandelt man dieselben durch Borax, welcher die Harnsäure aufnimmt, aber weniger fremde thierische Stoffe auflöst als Kali (Böttger).

Wenn sich das normal-U. langsam aus einer Lösung absetzt, so krystallisirt es in zahnförmigen Krystallen, welche manchmal mehrere Linien lang sind; sie enthalten 21,5 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser, welches sie zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren (Fritzsche).

Durch Fällen einer Lösung eines Metall-Urats durch Salzsäure erhält man die Harnsäure als eine galertartige Masse, welche sich bei gelindem Erwärmen in wasserfreie Schuppen verwandelt.

Im trockenen Zustande stellt das Normal-U. seideglänzende blendend-weisse, geschmack- und geruchlose Schuppen dar. Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich und in heissem Wasser schwer löslich; die Lösung röthet Lackmus schwach. Es löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure auf und bildet selbst mit ihr eine krystallisirbare Verbindung (Fritzsche). Salzsäure löst es besser auf als reines Wasser. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Erwärmt man es mit concentrirter Salpetersäure und versetzt die Lösung mit Ammoniak, so nimmt sie eine prächtige purpurrothe Farbe an. Die Produkte, welche sich durch Einwirkung oxydirender Körper auf Harnsäure bilden, sind schon beschrieben worden. (Man sehe 4te, 3te, 2te und 1te Fam. die GG. Aloxan, Alloxantin, Murexid, Allantoïn, Parabanat, Oxalurat, Harnstoff u. s. w.)

Bei der trocknen Destillation gibt die Harnsäure kohlensaures Ammoniak, Blausäure, Cyanursäure, Harnstoff und ein Brandöl und es bleiben 16 pCt Kohle in der Retorte.

Trocknes Chlorgas greift sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. Erhitzt man sie aber in diesem Gase, so entbindet sie Cyanursäure und Salzsäure. Durch verlängerte Einwirkung von feuchtem Chlorgas oder von Salpetersäure verwandelt sie sich zuletzt in Oxalsäure.

Sie treibt nur mit Mühe die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus.

Kalium-Urat (saures Salz). — $C^5(H^3K)N^4O^3$? — Löst man das normal-U. in kochender Kalilauge auf, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit einen Krystallbrei, welcher, gehörig getrocknet, ein seideglänzendes Pulver darstellt. Dieses Salz bedarf zu seiner Auflösung 480 Th. kalten Wassers; in kochendem Wasser ist es ungleich löslicher. Ein kleiner Ueberschuss von Kali vermehrt seine Löslichkeit, man erhält aber dann Doppeltkalium-Urat (neutrales Salz).

Durch Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich die Harnsäure in Oxalat, unter Entwicklung von Ammoniak (Gay-Lussac).

Ammoniak-Urat. — $C^5H^4N^4O^3, NH^3$. — Es löst sich im Wasser nicht leichter als das Kaliumsalz. Die Schlangenexcremente bestehen fast ausschliesslich aus diesem Salze.

Lithium-Urat. — $C^5(H^3Li)N^4O^3$. — Es ist unter allen Uraten das löslichste (Lipowitz).

SECHSTE FAMILIE.

Geschlecht Oleen R.

366. Kohlenwassertoff; mit den GG. Aetheren (2te Fam.), Butyren (4te Fam.), Paramilen (5te Fam.), Elaen (9te Fam.), Amilen (10te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Oleen (Eupion). — C^6H^{12}. — Hydroleinsäure oder Metoleinsäure (18te Fam.) zersetzt sich durch die Destillation in Kohlensäure und in ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffölen, die einen ungleichen Grad von Flüchtigkeit besitzen; diese beiden Körper bilden sich wahrscheinlich bei der Destillation aller fetten Körper. Man trennt sie durch wiederholte Destillationen.

Das Oleen ist farblos, leichter als Wasser, sehr dünnflüssig, von durchdringendem, widrigem Geruch, der an den der Arsendämpfe erinnert. Es ist leicht entzündbar, im Wasser kaum löslich, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich. Es scheint als ein Gift auf den Organismus zu wirken; Vögel, welche man seine Dämpfe einige Zeit lang einathmen liess, sind todt hingefallen. Es siedet bei 55°; seine Dampfdichte ist gleich 2,875 = 2 Vol. gefunden worden. Es verbindet sich in der Kälte mit Chlorgas zu einer flüssigen Substanz (Fremy).

Reichenbachs *Eupion* ist wahrscheinlich mit normal-Oleen identisch ([1]).

(1) Nach Reichenbach erhält man das Eupion am leichtesten durch die trockne Destillation des Rübsamenöls; es siedet dann bei 47°. Dieser Siedpunkt kann in anderen Präparaten je nach der Darstellungsmethode und der Temperatur, bei welcher das Eupion sich bildet, bis auf 169° steigen: das Eupion ist aber dann nicht mehr mit Oleen identisch, sondern eine homologe polymere Verbindung dieses Körpers: C^9H^{18},$C^{10}H^{20}$. u. s. w. Es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit die Kohlenwasserstoffe unter dem Einflusse der Schwefelsäure und der Hitze solche Molecularveränderungen erleiden. Laurent hat in dem Eupion zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff ziemlich genau das Verhältniss von 1:2 gefunden. Hess hat in einem andern Präparate 2 pCt. Kohlenstoff weniger gefunden; allein diese Analyse ist offenbar unrichtig.

Geschlecht Benzilen R.

367. Kohlenwasserstoff; mit dem G. Oleen isomer. Man erhält chlor- und bromhaltige Gattungen dieses G. durch direkte Einwirkung des Chlors oder des Broms auf normal-Benzen; diese Verbindungen zerlegen sich unter dem Einflusse der Alkalien in Chlorür oder Bromür und in chlor- oder bromhaltige aus dem G. Benzen abgeleitete Gattungen.

Sechsfachchlor-Benzilen (Benzinchlorür, salzsaures Chlorbenzin, Benzolchlorür, Chlorbenzon, hydochlorate de chlorophénise). — $C^6(H^6Cl^6)$. — Giesst man normal-Benzen in eine mit Chlorgas angefüllte und dem Sonnenlichte ausgesetzte Flasche, so bedecken sich deren Wände, wenn das Chlor nicht im Ueberfluss vorhanden ist, bald mit durchsichtigen, farblosen, zerreiblichen Krystallen. Es ist leicht sie mit Wasser, welches sie nicht auflöst, loszumachen. Um sie rein zu erhalten krystallisirt man sie aus heissem Alkohol (Peligot, Mitscherlich).

Das Sechsfachchlor-B. krystallisirt in platten, geraden Säulen mit rhombischer Basis; die grosse Diagonale der Basis ist wenigstens 8 bis 10 mal länger, als die kleine (Laurent).

Es ist in Wasser unlöslich, löst sich hingegen in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 132° (Mitscherlich; zwischen 135° und 140°, Laurent), es siedet gegen 150°, indem es sich theilweise zersetzt, ohne jedoch bei der Destillation einen Rückstand von Kohle zu hinterlassen.

Durch Kochen mit weingeistigem Kali zersetzt es sich in Chlorür- und Dreifachchlor-Benzen (Laurent, Mitscherlich):

$$C^6(H^6Cl^6) + 3(KH)O = 3KCl + 3H^2O + C^6(H^3Cl^3).$$

Sechsfachbrom-Benzilen (Benzinbromür). — $C^6(H^6Br^6)$. — Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in kochendem Aether kaum auflöst. Durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt es aus dieser Lösung in pulverförmigen, mikroskopischen Krystallen, welche sehr platte, schiefe Säulen mit rhombischer Basis sind. Bei der trocknen

Destillation liefert dieser Körper Brom, Bromwasserstoffsäure und eine ölartige Substanz, während ein Theil sich ohne Veränderung sublimirt. Er erleidet durch Kali dieselbe Zersetzung, wie das Sechsfachchlor-B. (Laurent).

Durch Einwirkung des Broms auf ungereinigtes Benzen bilden sich ausserdem, aber nur in kleiner Menge, Krystalle, deren Natur unbekannt ist (*Bromein*, $C^{10}H^{6}Br^{4}$? Laurent).

Geschlecht Mesitylen $R-^{4}$.

368. Kohlenwasserstoff, Zersetzungsprodukt des normal-Acetons (267) durch Schwefelsäure.

Normal-Mesitylen. — $C^{6}H^{8}$. — Um diesen Körper darzustellen, vermischt man 2 Vol. Aceton mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, und destillirt die Flüssigkeit in einer Retorte, bei vorsichtig regulirter Hitze; in der Vorlage sammeln sich 2 Schichten, wovon die leichtere unreines M. ist, während die schwere schweflige Säure und Essigsäure, welche von einer secundären Zersetzung herrühren, in Auflösung enthält (Plantamour). Die obere Schichte wird zuerst im Wasserbade rectificirt, um das unzersetzte Aceton zu trennen, und dann über freiem Feuer. Die Destillation darf aber nicht zu weit geführt werden, weil die letzten Produkte einen weniger flüchtigen Körper als das M. enthalten, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist (Kane).

Das normal-M. ist farblos, sehr leicht, von schwachem knoblauchartigem Geruch; es siedet gegen 135° und brennt mit weisser, russender Flamme. Die Alkalien üben keine Wirkung auf es aus (Kane). Seine Dampfdichte ist gleich 2,914 gefunden worden, was nach meiner Formel 2 Volumtheilen Dampf entspricht (Cahours).

Chlorgas verwandelt es in Doppeltchlor-Mesitylen. Kocht man das normal-M. mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine rothe Substanz, welche mit einer schweren Flüssigkeit [1] vermischt ist. Diese scheint normal-Mesitol zu enthalten (267).

(1) Ich habe S. 447 unter dem Namen *Nitro-Mesitol* eine Verbindung beschrieben, welche wohl *Doppeltnitro-Mesitylen* $C^{6}(H^{6}X^{2})$

Doppeltchlor-Mesitylen (Pteleylchlorür). — $C^6(H^6Cl^2)$. — Nadelförmige, ohne Zersetzung flüchtige Krystalle, welche in Wasser unlöslich sind und durch wässriges oder weingeistiges Kali nicht angegriffen werden (Kane).

Geschlecht Benzen R^{-6}.

369. Kohlenwasserstoff, Produkt der trocknen Destillation der Normalgattungen der GG. Benzoat und Phtalat mit Kalk:

$$C^7H^6O^2 = CO^2 + C^6H^6$$
$$C^8H^6O^4 = 2CO^2 + C^6H^6.$$

Normal-Benzen (Benzin, Phen, Benzol. — Destillirt man krystallisirte Benzoësäure langsam mit dreimal ihrem Gewichte Kalk oder Baryt, so geht beinahe farbloses normal-B. über, während der Rückstand Carbonat enthält (Mitscherlich). — Derselbe Körper bildet sich durch Zersetzung der fetten Oele bei der Rothglühhitze (104). — Er ist farblos, wasserhell und von angenehmem Geruch; im flüssigen Zustande ist sein specifisches Gewicht 0,83, seine Dampfdichte 2,77. Er siedet bei 86° und erstarrt bei 0° zu einer Krystallmasse, welche bei + 7° wieder flüssig wird; er löst sich leicht in Alkohol und in Aether auf (Mitscherlich, Peligot).

Chlor und Brom verwandeln ihn in Gattungen, welche aus dem G. Benzilen abgeleitet sind. Schwefelsäure paart sich mit ihm und bildet zugleich Sulfobenzid (95). Salpetersäure verwandelt ihn in Gattungen, die ebenfalls dem Geschlechte Benzen angehören.

Dreifachchlor-Benzen (Chlorbenzid, chlorophenise). — $C^6(H^3Cl^3)$. — Kocht man Sechsfachchlor-Benzilen mit weingeistigem Kali, so scheidet sich das Dreifachchlor-B. davon

seyn könnte. Kane nimmt sogar diese letzte Formel an, allein seine Analysen stimmen so schlecht mit einander, dass es unmöglich ist, eine genaue Formel daraus abzuleiten. (Gefunden: Kohlenstoff 50,43—44,57; Wasserstoff 4,35—4,02; berechnet nach der letzten Formel: Kohlenstoff 42,8, Wasserstoff 3,5).

ab. Es ist ein farbloses, ohne Zersetzung flüchtiges Oel, welches sich in Alkohol und in Aether auflöst und durch Kali nicht angegriffen wird. Sein spec. Gewicht ist 1,45; es siedet bei 210° und seine Dampfdichte ist gleich 6,37 gefunden worden (Mitscherlich, Laurent).

Dreifachbrom-Benzen (Brombenzid, bromobenzinise). — $C^6(H^3Br^3)$. — Sechsfachbrom-Benzilen gibt mit weingeistigem Kali eine ölartige Substanz, welche aus Aether in blättrigen, sehr schmelzbaren und ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln krystallisirt (Laurent).

Nitro-Benzen (Nitrobenzid). — $C^6(H^5X)$. — Erwärmt man das normal-B. mit rauchender Salpetersäure, so erfolgt eine sehr heftige Reaktion; durch Zusatz von Wasser zu der Mischung scheidet sich das Nitro-B. als ein gelbliches, nach bittern Mandeln riechendes Oel ab. Sein spec. Gewicht ist 1,209 bei 16°; es siedet bei 213°, und geht ohne Veränderung über: es erstarrt bei +3°; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich in allen Verhältnissen.

Durch concentrirte und kochende Schwefelsäure wird es zersetzt. Wässriges Kali greift es kaum an; weingeistiges Kali färbt es roth und durch Destillation des Gemisches erhält man Krystalle von normal-Azobenzid C^6H^5N. — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verwandeln es in normal-Anilin C^6H^7N (Zinin.)

Doppeltnitro-Benzen (Binitrobenzid, nitrobenzinèse). — $C^6(H^4X^2)$. — Wird normal-B. lang mit rauchender Salpetersäure gekocht, so verwandelt es sich zuletzt in Doppeltnitro-B. welches man durch Zusatz von Wasser abscheidet und durch Krystallisiren aus Alkohol reinigt. Es schmilzt unter 100° (Deville).

Geschlecht Pteleol $R-^2O$.

370. *Normal-Pteleol* (Mesitäther, Mesityloxyd, Metaceton?) — $C^6H^{10}O$. — Man löst das Chlor-Pteleen (266) in Alkohol auf und versetzt die Lösung mit weingeistigem Kali, bis die Flüssigkeit entschieden alkalisch reagirt; man erwärmt nun

das Gemisch und erhält dann durch Zusatz von Wasser ein gelbliches Oel, welches man rectificirt. — Das normal-Pt. siedet gegen 96° C.; sein Geruch ist dem des Pfeffermünzöls ähnlich; es brennt mit hellleuchtender, etwas rauchender Flamme (Kane).

Erhitzt man Zucker mit Aetzkalk (1 Th. Zucker auf 8 Th. Kalk) so geht eine ölartige Substanz über, welche aus einem Gemisch von Aceton und einem Körper, welchen Fremy *Metaceton* genannt hat, besteht; Wasser nimmt das Aceton auf und lässt diese Substanz, welche mir mit normal-Pteleol identisch zu seyn scheint ([1]), zurück. Gummi und Stärke liefern dieselben Produkte.

Geschlecht Valerol $R-^2O$.

371. Mit dem G. Pteleol isomer; es ist noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden.

Normal-Valerol (sauerstoffhaltiges Baldrianöl). — $C^6H^{10}O$. — Das rohe Baldrianöl besteht aus normal-V., welchem ein Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ beigemischt ist. Ausserdem enthält es noch drei andere zufällige Bestandtheile (Borneol, 10te Fam., Valeriansäure, 5te Fam. und ein Harz) deren relative Menge je nach dem Alter des Oels und den Umständen, unter welchen es aufbewahrt worden, sich verändert. Das frische, rectificirte Oel ist neutral, wasserhell, von nicht unangenehmem Geruch; allein bei freiem Luftzutritt verharzt es sich und nimmt, in Folge einer allmählig fortschreitenden Bildung von Valeriansäure, einen unangenehmen Geruch an. Ein altes Oel ist immer sauer und dick; gewöhnlich findet man auch einen

(1) Aus Fremy's Analysen lässt sich in der That die Formel $C^6+H^{19}O$ berechnen. 2 Aeq. Aceton können durch Ausscheidung von H^2O diesen Körper bilden, denn $2C^3H^6O = C^6H^{10}O + H^2O$. 1 Aeq. Zucker entspricht 3 Aeq. Aceton, 3 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Wasser: $C^{12}H^{22}O^{11} = 3C^3H^6O + 3CO^2 + 2H^2O$.

Nach Fremy siedet das Mecateton bei 84°, was kaum von Kane's Bestimmung abweicht. Uebrigens ist Jedermann bekannt, wie mangelhaft diese Bestimmungen sind, wenn sie auf kleine Mengen gemacht werden.

kampferartigen Stoff (Borneol) darin, dessen Bildung der Einwirkung der Luft auf den Kohlenwasserstoff zuzuschreiben ist (Gerhardt).

Um das normal-V. rein daraus zu gewinnen, muss man die zuletzt übergangenen Portionen des Oels einige Zeit lang auf 200° erhitzen und dann durch Eis abkühlen, wodurch sie vollkommen erstarren, wenn sie ganz frei von Kohlenwasserstoff sind; zwei oder drei Rectificationen reichen hin, um ein vollkommen reines Produkt zu erhalten; die fremden flüchtigen Stoffe gehen mit den ersten Theilen des Destillates über und können so entfernt werden. Das Produkt wird mit kohlensaurem Natron gewaschen und rasch destillirt, am besten in einem Strom von kohlensaurem Gas.

Das normal-V. ist bei gewöhnlicher Temperatur gewöhnlich flüssig; ist es aber einmal unter 0° abgekühlt worden, so erhält es auch bei + 20° als farblose, durchsichtige Säulen, welche aber bei stärkerer Hitze schmelzen und flüssig bleiben, so lange man sie nicht von neuem abkühlt. Im reinen Zustande ist es neutral, und besitzt keinen Baldriangeruch, sondern riecht schwach nach Heu; an der Luft wird es nach und nach sauer und nimmt einen unangenehmen Geruch nach Valeriansäure an, indem es dick wird und sich zum Theil verharzt.

Es ist leichter als Wasser und löst sich darin nicht auf; in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen hingegen löst es sich leicht.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Färbung auf und bildet mit ihm eine gepaarte Verbindung (Sulfovalerat). Brom greift es an und verdickt es zu einer pechartigen Substanz. Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Harz. — Kochende Kalilauge greift es kaum an; durch schmelzendes Kali wird es leicht zersetzt, indem sich Carbonat und Valerat bilden und Wasserstoffgas entweicht:

$$C^6H^{10}O + 3H^2O = CO^2 + C^5H^{10}O^2 + 6H.$$

Geschlecht Phénat $R-{}^{6}O$.

372. Die Normalgattung dieses G. entsteht bei der Zersetzung des normal-Salicylats (7te Fam.) durch die Hitze und durch Aetzkalk (Gerhardt). Sie befindet sich in reichlicher Menge in den Brandölen, die sich bei der Destillation der Steinkohlen bilden (Runge, Laurent).

Es bilden sich verschiedene Gattungen des Geschlechtes P. durch Einwirkung des Chlors oder der Salpetersäure auf die Normalgattungen der GG. Salicylol, Salicylat (7te Fam.), Indig (8te Fam.) Coumarin (9te Fam.) u. s. w.

Normal-Phenat (Carbolsäure, Phensäure, Phenylhydrat, Phenol, Salyçon). — C^6H^6O. — Laurent empfiehlt folgende Methode um diesen Körper aus dem Brandöl des Steinkohlentheers zu gewinnen: Die öligen Produkte, welche bei der Destillation des Steinkohlentheers übergehen, werden fractionnirt, und die Portionen, welche zwischen 150° und 200° sieden, für sich gesammelt. Man behandelt sie mit einer heiss gesättigten Kalilösung und mit gepulvertem Kali. Das Oel gesteht zu einer weissen und krystallinischen Masse, wovon man die noch flüssigen Theile abgiesst, während die festen in Wasser gelöst werden. Es bilden sich so zwei Schichten, die eine leicht und ölig, die andere schwer und wässerig. Letztere wird getrennt und durch Salzsäure neutralisirt, wodurch ein neues Oel, das normal-P., ausgeschieden wird. Man digerirt es mit Chlorcalcium, destillirt es und kühlt es sehr langsam ab, so dass es theilweise fest wird und in grossen Krystallen anschiesst. Diese werden beim Abschluss der Luft aufbewahrt.

Bei der trockenen Destillation der Benzoë geht auch normal-P. über (E. Kopp).

Dieser Körper ist fest, farblos und krystallisirt in langen Nadeln, welche wahrscheinlich dem geraden prismatischen System mit rectangulärer Basis angehören. Er schmilzt gegen 34 oder 35° und siedet zwischen 187 und 188°; die geringste Spur von Feuchtigkeit macht die Krystalle zerfliessen. Sein

spec. Gewicht ist 1,065 bis 18°; er röthet Lackmus nicht und macht auf dem Papier fette Flecken, welche nach und nach verschwinden; er ist in Wasser kaum löslich; Alkohol und Aether lösen ihn in allen Verhältnissen. Er greift die Schleimhaut der Lippen und der Zähne heftig an. Seine wässrige Lösung coagulirt Eiweiss; sie verbindet sich mit gewissen Thierstoffen und macht sie unverweslich; ja sie entzieht dem schon faulen Fleisch oder anderen in Verwesung begriffenen Substanzen ihren stinkenden Geruch. Blutsauger und Fische sterben darin und trocknen dann an der Luft aus, ohne in Fäulniss überzugehen.

Taucht man einen mit dieser Lösung getränkten Span von Tannenholz in Salzsäure oder Salpetersäure, so wird das Holz nach dem Trocknen blau (Runge, Laurent).

Die Carbolsäure reducirt das Quecksilberoxyd in der Siedhitze und scheidet aus der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, metallisches Silber. Giesst man einige Tropfen von normal-P. auf Bleisuperoxyd, so erfolgt unter Wärmeentwicklung ein schwaches Zischen; durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser und Sieden des Gemisches entfärbt sich das Superoxyd.

Das normal-P. kann mit geschmolzener Phosphorsäure ohne Veränderung destillirt werden. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Wärmeentwicklung auf ohne sich zu färben, indem sich eine gepaarte, im Wasser lösliche Verbindung bildet (normal-Sulfophenat).

Kalium greift es in der Kälte langsam, bei gelinder Wärme rascher an; es entwickelt Wasserstoffgas und man erhält in Nadeln krystallisirtes Kalium-P. Festes Kali verbindet sich ebenfalls mit normal-P. und bildet die Kaliumgattung. Chlor, Brom und Salpetersäure liefern, indem sie auf es einwirken, verschiedene, zu demselben G. gehörende Gattungen. Concentrirte Salpetersäure greift es mit grosser Heftigkeit an; jeder Tropfen dieser Säure, den man darauf fallen lässt, bringt ein Zischen hervor, wie wenn glühendes Eisen in Wasser eingetaucht wird; beim Sieden erhält man Dreifachnitro-P. (Picrin-

Salpetersäure). Das normal-P. löst das kohlensaure Kali auf ohne die Kohlensäure auszutreiben.

Ammoniak-Phenat (phensaures Ammoniumoxyd). — C^6H^6O,NH^3. — Flüssiges Ammoniak löst das normal-P. nicht auf, allein dieses nimmt Ammoniakgas auf. Wird das Produkt einige Zeit lang einer hohen Temperatur ausgesetzt, so verwandelt es sich in Wasser und in normal-Anilin (Laurent, Hoffmann).

Kalium-Phenat (phensaures Kali.) — $C^6(H^5K)O$. — Das normal-P. verbindet sich mit den alkalischen Basen, mit Baryt, Kalk und Bleioxyd, allein die Produkte sind sehr unbeständig. Die Kalium-Verbindung krystallisirt in weissen Nadeln, die sich in Alkohol, Aether und Wasser leicht lösen; man kann dieselbe durch Erhitzen von Kalium in normal-P. wasserfrei erhalten. Die Säuren scheiden aus dieser Verbindung normal-P. aus. Dieser Körper steht also auf der Grenze zwischen Säuren und indifferenten Körpern (Laurent).

Baryum-Phenat. — $C^6(H^5Ba)O + aq$. — Krystallkruste, welche Krystallwasser enthält.

373. *Doppeltchlor-Phenat* (Chlorphenessäure). — $C^6(H^4Cl^2)O$. — Dieses Produkt entsteht durch Einwirkung des Chlors auf normal-P.; es ist ölartig und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Wasser löst es nicht, Aether und Alkohol hingegen nehmen es leicht auf. Mit kochender Salpetersäure gibt es einen sehr flüchtigen krystallinischen Stoff. Giesst man Ammoniak auf Doppeltchlor-P., so erstarrt es plötzlich zu einer krystallinischen Masse; an der Luft verliert die Verbindung nach und nach ihr Ammoniak und wird wieder zu einem Oel; durch Zusatz von Ammoniak wird dieses wieder fest. Die Ammoniakverbindung ist im Wasser löslich (Laurent).

Dreifachchlor-Phenat (Chlorphenissäure, Chlorindopten, Chlorindatmit). — $C^6(H^3Cl^3)O$. — Man kann es leicht durch Einleiten von Chlorgas in das Oel erhalten, welches bei der Destillation des Steinkohlentheers zwischen 170° und 190° übergeht. Man könnte die Einwirkung dieses Gases fortsetzen, bis die Masse ganz fest wird; allein man thut besser daran,

wenn man nach einem oder zwei Tagen, je nach der Menge, auf welche man arbeitet, das Oel von neuem destillirt. Diese Operation muss, um die Nachbarn zu schonen, wo möglich an einem entlegenen Orte vorgenommen werden; denn der Geruch, welcher sich bei dieser Destillation verbreitet, ist äusserst stark und unangenehm und erstreckt sich weit hin. Es entbindet sich viel Salzsäure. Die ersten und die letzten Portionen des übergehenden Oels werden entfernt. In der Retorte bleibt eine ziemlich bedeutende Menge Kohle zurück. Man leitet dann Chlorgas in das gesammelte Oel, bis es zu einer pflastrigen und krystallinischen Masse gesteht. Diese wird über Filtrirpapier ausgebreitet, um sie von allem anhängenden Oel zu befreien und die Krystalle werden ausgepresst (Laurent).

Das so dargestellte Dreifachchlor-P. enthält gewöhnlich noch etwas Oel und eine krystallinische Substanz (Chloralbin). Um es von diesen Stoffen zu trennen übergiesst man es mit Ammoniak, dann mit Wasser, kocht das Gemenge und filtrirt es heiss. Das schwer lösliche Dreifachchlor-P. krystallisirt beim Erkalten; man löst es in Wasser auf und behandelt die Lösung mit Salzsäure. Es bildet sich dann ein weisser, voluminöser Niederschlag, welchen man destillirt nachdem man ihn gewaschen und ausgetrocknet.

Man erhält diesen Körper auch durch Destillation der pomeranzengelben Masse, welche durch Einwirkung des Chlors auf blauen Indig entsteht (Erdmann).

Das Dreifachchlor-P. ist in kaltem Wasser kaum löslich; es besitzt einen durchdringenden, hartnäckig anhängenden Geruch. Es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether; es krystallisirt sowohl durch Verdunsten seiner Lösungen als auch durch Sublimation, in sehr feinen Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich die geschmolzene Säure mit feinen Nadeln, wie mit einem Schimmel. Es schmilzt bei 44°. Beim Erkalten kann man es in mikroskopischen Säulen mit rectangulärer Basis erhalten. Es siedet gegen 250° und destillirt ohne Veränderung über. Kochende Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe, in Schuppen krystallisirte Sub-

stanz. Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme sehr leicht auf; beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei von Nadeln (Laurent).

Dreifachchlorammoniak-Phenat (chlorphenissaures Ammoniak). — $C^6(H^3Cl^3)O,NH^3$. — Es krystallisirt in Nadeln und besitzt eine schwach alkalische Reaktion. In Kupfersalzen bildet es einen braunrothen Niederschlag, welcher sich in kochendem Alkohol auflöst und sich in glänzenden Nadeln daraus absetzt. Es gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen hochgelben, und mit concentrirtem Chlorcalcium einen weissen, gallertartigen Niederschlag; mit verdünnten Lösungen erfolgt keine Fällung. Chlorbaryum verhält sich wie Chlorcalcium; werden die beiden Lösungen concentrirt und kochend gemischt, so erhält man ein in langen Nadeln krystallisirtes Salz (Laurent).

Dreifachchlorsilber-Phenat (chlorindoptensaures Silberoxyd) $C^6(H^2AgCl^3)O$. — Citronengelber, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag (Erdmann).

Fünffachchlor-Phenat (gechlortes Chlorindopten, Chlorphenussäure oder gechlorte Chlorindoptensäure). — $C^6(HCl^5)O$. — Erdmann hat diesen Körper durch verlängerte Einwirkung des Chlorgases auf eine alkoholische Lösung von Chlor-Isatin oder von Doppeltchlor-Isatin (8te Fam.) erhalten; er krystallisirt in langen Nadeln; sein Geruch ist dem des Dreifachchlor-P. ähnlich. Er löst sich in Aetzkali auf und wird von den Säuren in weissen Flocken aus dieser Lösung gefällt.

Fünffachchlorkalium-Phenat (gechlortes chlorindoptensaures Kali). — $C^6(KCl^5)O$. Prismatische Krystalle mit rhombischer Basis, deren Lösung salpetersaures Silberoxyd citrongelb, Bleizucker und Chlorbaryum weiss fällt (Erdmann).

Dreifachbrom-Phenat (Bromphenissäure, Bromindopten, Bromindatmit, Bromindoptensäure), — $C^6(H^3Br^3)O$. — Giesst man Brom zu normal-P., so erfolgt, unter Wärmeentbindung, eine heftige Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Man erhält zuletzt eine Krystallmasse von Dreifachbrom-P., welche man wie das Dreifachchlor-P. reinigt. Man erhält so ein

krystallisirbares, farbloses Produkt, welches ohne Veränderung überdestillirt (Laurent).

Dreifachbromammoniak-Phenat (bromphenissaures Ammoniak). — $C^6(H^3Br^3)O,NH^3$. Krystallisirt in Nadeln und fällt salpetersaures Silberoxyd pomeranzengelb. Giesst man es in eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium, so bilden sich nadelförmig krystallisirte Niederschläge; in verdünnten Lösungen erfolgt keine Fällung (Laurent).

Doppeltnitro-Phenat (Nitrophenessäure). — $C^6(H^4X^2)O$. — Man kann es durch Zusatz von gewöhnlicher Salpetersäure zu dem Oel des Steinkohlentheers erhalten; dieses wird heftig angegriffen und es entsteht eine dicke, harzige Masse, welche man, nach vorhergegangenem Auswaschen, in kochendem Ammoniakwasser auflöst. Das Ammoniaksalz liefert durch Zusatz einer Mineralsäure das Doppeltnitro-P.

Dieser Körper krystallisirt in geraden Säulen mit rectangulärer Basis; in dünnen Blättern ist er beinahe farblos, er ist geruchlos, sein Geschmack ist zuerst schwach und wird dann bitter. Bei raschem Erwärmen in einem Probierröhrchen detonirt er schwach. Er ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem löst er sich besser. Alkohol und Aether nehmen ihn mit Leichtigkeit auf. Er färbt Haut, Haare und überhaupt thierische Gebilde dunkelgelb.

Kochende Salpetersäure greift ihn leicht an und verwandelt ihn in Dreifachnitro-P.

In einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und von Zink löst er sich durch Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs nach und nach auf, indem sich die Flüssigkeit rosenroth färbt; übersättigt man sie mit Ammoniak so wird sie grün, ohne dass sich ein Niederschlag bildet (Laurent).

Doppeltnitrokalium-Phenat (nitrophenessaures Kali). — $C^6(H^3KX^2)O$. — Gelbes, in glänzenden Nadeln krystallisirtes Salz.

Doppeltnitrobaryum-Phenat. — $C^6(H^3BaX^2)O + 2aq$. — Prächtiges Salz, der Farbe nach dem doppeltchromsauren Kali ähnlich, welches in grossen, schiefen Säulen mit sechs-

seitiger Basis krystallisirt und 15,5 pCt. Krystallwasser enthält (Laurent).

Dreifachnitro-Phenat (Welters Bitter, Picrinsäure, Picrinsalpetersäure, Nitrophenissäure, Dreifachnitrophensäure, Kohlenstickstoffsäure). — $C^6(H^3X^3)O$. — Diese interessante Säure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf die normal- oder Stickstoffgattungen der GG. Phenat, Anilin, Salicylol, Salicylat, Salicin, Indig, Coumarin, u. s. w.

Um sie darzustellen kocht man Indig mit 10 bis 12 Th. Salpetersäure bis keine rothen Dämpfe mehr weggehen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Dreifachnitro-P. ([1]) im unreinen Zustande heraus; um es zu reinigen löst man es in Aetzkali auf und fällt es durch Salpetersäure.

Will man es in grösserer Menge darstellen, so muss man vorzugsweise das Oel des Steinkohlentheers einer langen Behandlung durch Salpetersäure unterwerfen (Laurent).

Das Produkt, welches man mit Salicin erhält, ist vollkommen rein (Marchand).

Das Dreifachnitro-Phenat krystallisirt aus Wasser in rectangulären, langen und schmalen Blättern; durch langsames Verdunsten erhält man bisweilen sehr regelmässig ausgebildete Krystalle, manchmal von einem Zoll Länge; es sind dann gerade, sechsseitige Säulen mit aufgesetzten Octaëderspitzen. Es krystallisirt auch aus Alkohol (Laurent).

Es ist hellgelb und löst sich in kaltem Wasser und in sauren Flüssigkeiten schwer auf. Bei gelinder Wärme schmilzt es und sublimirt sich ohne Rückstand; bei raschem Erwärmen hingegen zersetzt es sich mit Explosion. Sein Geschmack ist zugleich sauer und bitter.

(1) Schunck hat unter dem Namen *Chrysolepinsäure* eine Säure beschrieben, welche dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Dreifachnitro-P.; er hatte sie aus der Mutterlauge der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë gewonnen. Das chrysolepinsaure Kali war im Wasser löslicher als das Dreifachnitrokalium-P. (Man sehe für das Nähere das Geiger-Liebigs'che Handbuch.)

Dreifachnitrokalium-Phenat (picrinsaures Kali). — $C^3(H^2KX^3)O$. — Dieses Salz krystallisirt in geraden Säulen mit rhombischer Basis; die vier senkrechten Kanten sind gewöhnlich abgestumpft und die Basis wird durch zwei dreiseitige Flächen ersetzt. Es ist in Wasser leicht löslich und detonirt beim Erwärmen mit starker Explosion. Sein Geschmack ist höchst bitter.

Dreifachnitroammoniak-Phenat. $C^6(H^3X^3)O,NH^3$. — Um es zu erhalten, lässt man durch Ammoniak gesättigte Lösungen von Dreifachnitro-P. krystallisiren; es enthält kein Krystallwasser (Dumas, Marchand).

Dreifachnitrobaryum-Phenat. $(C^6(H^2BaX^3)O + 2$ aq. — Krystallisirt in schönen, gelben Säulen, welche 10,5 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser enthalten (Marchand).

Dreifachnitrosilber-Phenat. $C^6(H^2AgX^3)O$. — Man erhält es durch doppelten Austausch mit Dreifachnitroammoniak-P. und salpetersaurem Silberoxyd in concentrirten Lösungen (Dumas).

Doppeltnitrobrom-Phenat (Nitrobromphenissäure). — $C^6(H^3BrX^2)O$. — Behandelt man das Doppeltnitro-P. durch Brom, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction, erwärmt man aber einige Minuten lang, so löst das Brom die Nitrophenessäure auf und beim Erkalten scheidet sich eine Krystallmasse ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Die Farbe dieses Körpers gleicht der des natürlichen krystallisirten Schwefels. Er ist in Wasser sehr schwer löslich. Salpetersäure verwandelt ihn in Dreifachnitro-P. (Laurent).

Doppeltnitrobrombaryum-Phenat. $C^6(H^2BaBrX^2)O +$ 2 aq. — Dieses Salz ist dunkelgelb und krystallisirt in Nadeln, die sich im Wasser schwer lösen; bei 100° verliert es 9,4 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser (Laurent).

Doppeltnitrobromammoniak - Phenat. $C^6(H^3BrX^2)O, NH^3$. — Dieses Salz ist gelb und krystallisirt in achtseitigen Nadeln, welche aus einer Säule mit rhombischer Basis abgeleitet sind.

Nitrodoppeltiod-Phenat. — $C^6(H^3I^2X)O$. — So nenne

ich die Säure, welche sich bildet wenn Nitro-Salicylat (7te Fam.) in der Wärme durch Jod und durch Kali behandelt wird (Piria). Die Reaktion erklärt sich leicht, weil das G. Salicylat sich nur durch die Bestandtheile von CO^2 von dem G. Phenat unterscheidet.

Geschlecht Caproat RO^2.

374. Einbasisches Salz mit den GG. Formiat (1te Fam.), Acetat (2te Fam.), Butyrat (4te Fam.), Valerat (5te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Caproat (Capronsäure) $C^6H^{12}O^2$. — Die gewöhnliche Butter besteht aus mehreren Glyceriden, welche bei der Verseifung Salze geben, worunter einige durch flüchtige, mit der Essigsäure homologe Säuren gebildet werden. Chevreul wendet folgendes Verfahren an, um letztere von einander zu trennen: Die Butter wird zuerst gereinigt, indem man sie einige Zeit lang auf 60° erhitzt, so dass die fremden Beimischungen zu Boden sinken; das geschmolzene Fett wird dann in ein Gefäss mit warmem Wasser gegossen, einige Zeit lang darin geschüttelt und nach dem Erstarren weggenommen. Es wird nun lange auf 16° bis 19° erwärmt; bei dieser Temperatur bleiben die Theile, deren Schmelzpunkt höher liegt, (Margarin) fest, während andere Bestandtheile, worunter die Glyceride der flüchtigen Säuren, schmelzen und von den erstern getrennt werden können. Dieser flüssige Theil setzt durch längeres Stehen noch mehr feste Theile ab, und stellt zuletzt ein Oel dar, welches man durch 4 Th. Kalihydrat verseift. Die erhaltene Seife wird mit viel Wasser verdünnt und durch einen Ueberschuss von Weinsäure oder von Phosphorsäure zersetzt; man filtrirt die Flüssigkeit von den abgeschiedenen, festen Säuren ab und destillirt sie. Das Destillat wird durch Baryt gesättigt und bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft. Der Rückstand besteht aus buttersaurem, capronsaurem, und caprinsaurem Baryt. Diese drei Salze, deren Löslichkeit im Wasser sehr ungleich ist, lassen sich durch mehrmaliges Behandeln mit kleinen Portionen Wasser und Kry-

stallisiren der erhaltenen Lösungen von einander trennen. Die ersten Lösungen enthalten vorzüglich Butyrat, die mittleren Caproat und die letzteren Caprat; um diese Salze vollkommen rein zu erhalten muss man sie mehrere Male umkrystallisiren.

Nach Lerch wäre Chevreul's Caprinsäure ein Gemisch von zwei Säuren (man sehe 8te Fam. des G. Caprylat, und 10te Fam. des G. Caprat).

Man erhält die Capronsäure durch Behandeln des capronsauren Baryts mit Schwefelsäure und Destilliren der Flüssigkeit. — Es ist eine farblose, ölige, sehr entzündbare Flüssigkeit von saurem, stechendem Geschmack und süssem Nachgeschmack; ihr Geruch erinnert zugleich an den des Essigs und den des Schweisses. Ihr spec. Gewicht ist 0,622 bei 26°; bei — 9° erstarrt sie nicht. Sie siedet über 100°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. 100 Th. Wasser lösen bei 7° kaum 1,04 Th. davon auf. Absoluter Alkohol nimmt sie in allen Verhältnissen auf (Chevreul).

Die Metall-Caproate besitzen den eigenthümlichen Geruch des normal-C. In Bezug auf ihre Löslichkeit stehen sie in der Mitte zwischen den entsprechenden Butyraten und Capraten.

Baryum-Caproat. $C^6(H^{11}Ba)O^2$. — Dieses Salz krystallisirt in sechsseitigen Blättern, welche an der Luft talkweiss werden; bei 30° krystallisirt es in Nadeln; es ist schmelzbar; 100 Th. Wasser nehmen bei 10° 5, 8,02 Th. davon auf (Chevreul, Lerch).

Die Kalium- und Natrium-Caproate sind leicht löslich.

Calcium-Caproat. — Vierseitige, glänzende, im Wasser lösliche Blätter.

Silber-Caproat. — $C^6(H^{11}Ag)O^2$. — Man stellt dieses Salz durch doppelten Austausch dar; es löst sich weniger leicht im Wasser auf als das entsprechende Butyrat. Man kann es nicht krystallisirt erhalten.

Man könnte vielleicht Caproat durch Schmelzen von Korksäure mit Kalihydrat, so lange Wasserstoff weggeht, erhalten; wenigstens entbindet Schwefelsäure eine flüchtige Säure aus

dem Rückstand, welche ganz den Geruch des Schweisses besitzt (Gerhardt).

Geschlecht Butyralkohol RO^2.

375. Einalkoholischer Aether, mit dem vorhergehenden G. isomer, mit den GG. Formomethol (2te Fam.), Formalkohol, Acemethol (3te Fam.), Acetalkohol (4te Fam.), Butyromethol (5te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Butyralkohol (Buttersäureäther, buttersaures Aethyloxyd). — $C^6H^{12}O^2$. — Dieser Körper bildet sich nur äusserst langsam durch blose Einwirkung der Buttersäure auf Alkohol; versetzt man aber das Gemisch dieser beiden Körper mit einer gewissen Menge Schwefelsäure, so erfolgt die Bildung des normal-B. so zu sagen augenblicklich. Dieser Aether ist eine farblose, bewegliche, sehr entzündliche Flüssigkeit, deren Geruch höchst angenehm ist und an den der Ananas erinnert. Er ist in Wasser schwer löslich; in Alkohol und in Holzgeist löst er sich in allen Verhältnissen. Er siedet bei 110°; seine Dampfdichte ist gleich 4,04 = 2 Vol. (nach meiner Formel) gefunden worden. Die Alkalien zersetzen ihn, selbst in der Siedhitze, nur langsam in Butyrat und normal-Alkohol (Pelouze und Gelis).

Geschlecht Pyrochinol $R{-}^6O^2$.

376. Destillirt man Chinasäure (7te Fam.) bei gelinder Wärme, so erhält man flüssige und feste Produkte, welche die Normalgattungen der Geschlechter Benzoat, $C^7H^6O^2$, Salicylol $C^7H^6O^2$, und Phenat C^6H^6O, so wie auch Krystalle eines neuen Körpers $C^6H^6O^2$ enthalten, welchen ich normal-Pyrochinol nenne. Woehler, der diese Reaktion beobachtet hat, stellt für diesen Körper eine Formel auf (1), welche keineswegs mit der der China-

(1) $C^{15}H^{14}O^5$, eine Formel, die beinahe mit $C^6H^6O^2$ übereinstimmt, Meine Formel wird übrigens durch die des normal-Chinoyls $C^6H^4O^2$ und des Dreifachchlor-Chinoyls $C^6(HCl^3)O^2$ (Woskresensky) bestätigt.

säure in Einklang zu bringen ist; folgende Gleichungen erklären die Bildung dieser vier Produkte:

$$C^7H^{12}O^6 = C^6H^6O + CO^2 + 3H^2O$$
$$2(C^7H^{12}O^6) = C^6H^6O^2 + C^7H^6O^2 + CO^2 + 6H^2O.$$

Normal-Pyrochinol, (Pyrocatéchin?) — $C^6H^6O^2$. — Krystallisirt in sechsseitigen, farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslichen Säulen. Es zeichnet sich besonders durch sein Verhalten zu oxydirenden Körpern aus. Vermischt man seine Lösung mit Eisenchlorid, so nimmt sie augenblicklich eine schwarzrothe Farbe an, und es bilden sich nach wenig Augenblicken prächtige, grüne, metallglänzende Nadeln. Chlor, Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd und chromsaures Kali wirken analog; aus dem Silbersalz scheidet sich zu gleicher Zeit metallisches Silber aus, und aus dem chromsauren Kali grünes Chromoxyd. Die grünen Krystalle enthalten $C^{12}H^{10}O^4$ (1)

$$2(C^6H^6O^2) + O = C^{12}H^{10}O^4 + H^2O.$$

Sie gleichen ihrem äussern Ansehen nach dem Murexid, sind aber noch viel schöner und glänzender; man kann ihren Glanz nur mit dem der Cantbariden, der Goldkäfer oder der Colibrifedern vergleichen. Die Bildung dieses Körpers gehört zu den glänzendsten Krystallisationserscheinungen; denn selbst mit wenig Substanz kann man zolllange Krystalle erhalten. Er ist in kaltem Wasser unlöslich; Alkohol löst ihn mit rother Farbe und setzt ihn beim Verdunsten in grünen Säulen ab (Woehler).

Behandelt man diese grünen Krystalle mit schwefliger Säure, so lösen sie sich darin zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim Verdunsten Säulen von normal-P. absetzt. Zinnchlorür wirkt analog.

Das normal-P. und die grünen Krystalle entstehen auch direkt aus normal-Chinoyl, wenn dieses der Einwirkung reducirender Körper, z. B. des Wasserstoffs im Entstehungszustande, unterworfen wird. Versetzt man eine gesättigte Lösung

(1) $C^{15}H^{12}O^5$ (Woehler).

von Chinoyl vorsichtig mit einigen Tropfen von schwefliger Säure oder von Zinnchlorür, so erfüllt sie sich nach einigen Augenblicken mit grünen Säulen von prächtigem Metallglanz. Diess ist sogar die vortheilhafteste Darstellungsmethode dieses Körpers. Er entsteht auch, wiewohl langsamer, wenn man in eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung von Chinoyl Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul legt, oder einen galvanischen Strom hindurchleitet. — Vermischt man eine Chinoyllösung mit einem Ueberschuss von schwefliger Säure oder von Zinnchlorür, so erstreckt sich die reducirende Wirkung weiter und man erhält Krystalle von normal-P. Das einfachste Verfahren um letzteren Körper darzustellen besteht darin, dass man in ein Gemisch von Wasser und Chinoyl einen Strom von schwefligsaurem Gas leitet, bis das Chinoyl vollständig aufgelöst ist, und diese Lösung abzudampfen. Die gebildete Schwefelsäure wirkt nicht auf die Mutterlauge und greift bei gelinder Wärme selbst die Krystalle nicht an. (Woehler).

$$C^6H^4O^2 + H^2O + SO^2,H^2O = C^6H^6O^2 + SO^3,H^2O.$$

Die merkwürdigste Bildungsart der grünen Krystalle ist die gegenseitige Einwirkung des P. und des Chinoyls. Vermischt man die Lösungen dieser beiden Körper, so verbinden sie sich augenblicklich und bilden die grünen Krystalle:

$$C^6H^4O^2 + C^6H^6O^2 = C^{12}H^{10}O^4.$$

Die krystallinische Substanz (1), welche Zwenger bei der trocknen Destillation des Catechu erhalten hat (Pyrocatechin), ist wahrscheinlich mit normal-P. identisch.

Geschlecht Chinoyl $R^{-8}O^2$.

377. Erhitzt man Chinasäure oder ein anderes Chinat (7te Fam.) mit ungefähr 4 Th. Mangansuperoxyd und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, die man mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt hat, so bläht sich die Masse auf und es entbin-

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. XXXVII. S. 327.

den sich dicke Dämpfe, welche sich in der Vorlage zu glänzenden, goldgelben Nadeln verdichten. Das Produkt wird zwischen Filtrirpapier ausgepresst und durch Sublimation gereinigt (Woskresensky):

$$C^7H^{12}O^6 + O^2 = C^6H^4O^2 + CO^2 + 4H^2O.$$

Normal-Chinoyl (Chinon). — $C^6H^4O^2$. — Dieser Körper ist schwerer als Wasser; er schmilzt bei 100° zu einer gelben Flüssigkeit. Während dem Sublimiren verbreitet er einen durchdringenden, thränenerregenden Geruch. Er ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und in Aether löslicher. Diese Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Bei Berührung mit Aether zersetzt er sich rasch in eine rothe Flüssigkeit (Woskresensky).

Trockenes Chlorgas verwandelt ihn in eine gelbe und flüchtige Verbindung. Schwefelsäure verkohlt ihn; verdünnte Schwefelsäure fällt aus seiner Lösung braune Flocken; Salpetersäure und Salzsäure lösen ihn zu einer gelben Flüssigkeit auf. Er fällt neutrale Silber-, Blei- und Kupferlösungen nicht; Bleiessig fällt eine hellgelbe Gallerte daraus.

Vermischt man eine Lösung von normal-Chinoyl mit Ammoniak oder mit Aetzkali, so färbt sie sich dunkelbraun und hinterlässt nach dem Verdampfen eine schwarze Masse, welche sich in kochendem Wasser auflöst; diese Lösung wird durch Säuren und durch Metallbasen braun gefällt (Woskresensky).

Durch Einwirkung reducirender Körper, wie schweflige Säure, Zinnchlorür u. s. w. liefert das normal-Ch. zuerst einen grünen Körper und verwandelt sich zuletzt in normal-Pyrochinol (Woehler).

Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Chinoyl, so färbt sie sich augenblicklich roth, trübt sich und setzt in reichlicher Menge einen flockigen Körper ab, welcher nach dem Austrocknen eine leichte, olivengrüne, schwach nach Mercaptan riechende Masse darstellt; eine andere Schwefelverbindung bleibt in Auflösung. Leitet man Tellurwasserstoff in eine Lösung von Chinoyl, so setzt sich augen-

blicklich Tellur ab und es bildet sich normal-Pyrochinol (Woehler).

Das normal-Ch. ist wahrscheinlich mit normal-Salicylol homolog.

Dreifachchlor-Chinoyl (Chlorchinon) $C^6(HCl^3)O^2$. — Die Wirkung des Chlors auf normal-Ch. ist im ersten Augenblick so heftig, dass man im Anfange die Masse sorgfältig abkühlen muss; am Ende der Operation muss die Reaktion durch die Wärme eines Wasserbades befördert werden. Das Dreifachchlor-Ch. verflüchtigt sich dann mit dem salzsauren Gas und condensirt sich an den kalten Stellen des Apparats zu gelben, glänzenden Schuppen, welche man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigt (Woskresensky).

Das Dreifachchlor-Ch. besitzt einen aromatischen, durchdringenden Geruch. Es schmilzt etwas über 100° und sublimirt sich. Es ist im Wasser, selbst in der Wärme schwer löslich, löst sich hingegen leicht in kochendem Alkohol oder Aether. Seine Lösung fällt die Metallsalze nicht. Es zersetzt die organischen Substanzen, mit welchen es in Berührung kommt. Ammoniak färbt es smaragdgrün.

Geschlecht Adipat $R—^2O^4$.

378. Zweibasisches Salz: mit den GG. Oxalat (2te Fam.), Succinat (4te Fam.), Pimelat (7te Fam.), Suberat (8te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Adipat (Adipinsäure). — $C^6H^{10}O^4$. — Ich habe (358) die Darstellung dieses Körpers ([1]) mit Oelsäure und Salpetersäure schon angeführt (Laurent). Man erhält ihn auch durch Oxydation des Wallrathes (Smith) und des Bienenwachses (Gerhardt).

Er krystallisirt in strahligen, zusammengeschobenen Mas-

(1) **Bromeis und Smith drücken die Zusammensetzung der freien Adipinsäure durch die Formel $C^{14}H^{22}O^9$ aus; berechnet man aber ihre Analysen nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs, so findet man, dass sie vollkommen mit Laurents alter Formel übereinstimmen.**

sen, welche oft halbe Kugeln darstellen, weil die Krystallisation von der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeht, wodurch der obere Theil der Krystallmassen platt bleibt, während der untere sich abrundet. Er ist in kochendem Wasser leicht löslich; Alkohol und Aether lösen ihn in der Wärme ebenfalls auf. Er schmilzt bei 130° (145° Bromeis), destillirt ohne Veränderung über und sublimirt sich in federförmigen Krystallen (Laurent).

Schmelzt man die Adipinsäure mit Kali, so entbindet sie Wasserstoffgas ohne sich zu färben und es bildet sich ein Salz, woraus Schwefelsäure eine flüchtige, nach Schweiss riechende Säure abscheidet (Gerhardt).

Doppeltammoniak-Adipat. — Es krystallisirt in Nadeln; wenn es neutral ist, so fällt es folgende Salze nicht: Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium; schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Manganoxydul, Nickeloxyd, Cadmiumoxyd, salpetersaures Kupferoxyd und salpetersaures Bleioxyd. Mit Eisenchlorid gibt es einen schwach ziegelrothen Niederschlag.

Doppeltsilber-Adipat. — $C^6(H^8Ag^2)O^4$. — Salpetersaures Silberoxyd wird durch Doppeltammoniak-A. weiss gefällt; der Niederschlag besitzt die angegebene Zusammensetzung.

Geschlecht Oxalkohol $R^{-2}O^4$.

379. Doppeltalkoholischer Aether; mit dem G. Adipat isomer; mit den GG. Oxamethol (4te Fam.), Succinalkohol (8te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Oxalkohol (Oxaläther, oxalsaures Aethyloxyd). — $C^6H^{10}O^4$. — Dieser Aether wird durch Destillation eines Gemisches von 4 Th. Kalium-Oxalat und von 4 Th. Alkohol von 90 pCt. dargestellt; sobald das Destillat sich durch Zusatz von Wasser trübt, wechselt man die Vorlage und fährt fort zu destilliren, ohne abzukühlen. Durch Zusatz von Wasser zu dem destillirten Produkt scheidet man den Aether, der schwerer ist als Wasser, ab, nimmt ihn vermittelst einer Pipette weg und rectificirt ihn nach sorgfältigem Auswaschen.

Der Oxaläther ist eine farblose, wasserhelle, ölige Flüs-

sigkeit, deren spec. Gewicht 1,0929 ist. Er siedet bei 184° C., besitzt einen aromatischen Geruch und lässt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und mit Aether vermischen. Im reinen Zustande zersetzt er sich rasch.

Wasserhaltige Alkalien, im Ueberschuss angewandt, zersetzen ihn in der Siedhitze in Oxalat und in normal-Alkohol (80).

Versetzt man eine alkoholische Lösung dieses Aethers mit weingeistigem Kali in gehöriger Menge, so scheidet sich Kalium-Oxalovinat ab, während die Hälfte der Alkoholbestandtheile des Aethers frei wird.

Ammoniak verwandelt ihn in Alkohol und in Oxamid oder Oxamethan (63 u. 64).

Kalium verwandelt ihn in Carbalkohol (352) und Kohlenoxyd.

Ueberchlor-Oxalkohol (Malaguti's Chloroxalaether). — $C^6Cl^{10}O^4$. — Bringt man den vorhergehenden Körper in eine tubulirte Retorte und leitet, im Sonnenlichte, einen Strom von Chlorgas hindurch, so entstehen nach einigen Minuten Krystalle von Ueberchlor-Oxalkohol.

Dieser Körper ist farblos, geschmacklos, geruchlos, vollkommen neutral und krystallisirt in quadratischen Tafeln; die Krystalle sind durchsichtig, werden aber nach und nach trübe. Er schmilzt bei 144° indem er sich theilweise zersetzt; bei langer Berührung mit feuchter Luft wird er sauer, rauchend und zuletzt flüssig. Alkohol, Holzgeist, Kartoffelfuselöl, Terpentinöl, Aceton zersetzen ihn augenblicklich; Aether, Essigäther und andere Aetherarten weniger rasch; unter allen Auflösungsmitteln zersetzt ihn normal-Acemethol am langsamsten.

Er erwärmt sich in trockenem Ammoniakgas, indem sich Salmiak und Fünffachchlor-Oxamethan bilden ([1]).

Giesst man flüssiges Ammoniak über gepulverten Ueberchlor-O, so erfolgt eine äusserst heftige Reaktion; giesst man diesen Körper in flüssiges Ammoniak, so bemerkt man jedesmal ein Zischen, wie wenn ein glühendes Eisen in Wasser getaucht wird; es fällt normal-Oxamid nieder und die Flüssigkeit

(1) Man sehe die Note zu S. 132.

enthält Salmiak und ein chlorhaltiges, noch nicht untersuchtes Salz.

Die Reaktion des Alkohols auf diesen Körper ist äusserst verwickelt; man erhält, je nach den Umständen, Kohlenoxyd, Spuren von Kohlensäure, und Chlor-Aceten; verdünnt man das Gemisch mit Wasser, so scheidet sich ein gelbes Oel ab, dessen Zusammensetzung Malaguti durch $C^8Cl^{10}O^7$ ausdrückt. Es bleiben ausserdem Oxalsäure und Salzsäure in Auflösung.

Geschlecht Lactid $R^{-4}O^4$.

380. *Normal-Lactid* (feste oder sublimirte Milchsäure). — $C^6H^8O^4$. — Erwärmt man sirupdicke Milchsäure vorsichtig, so färbt sie sich bald und liefert ausser brennbaren Gasen, Essig und Kohle, eine reichliche Menge einer weissen, festen Substanz, deren Geschmack zugleich sauer und bitter ist. Das normal-L. krystallisirt auf kochendem Alkohol in glänzend weissen, rhombischen Tafeln. Diese Krystalle sind vollkommen geruchlos; sie schmelzen gegen 107° und sieden bei 250°, indem sie erstickende, weisse Dämpfe ausstossen, welche sich unverändert auf kalte Körper absetzen. Sie lösen sich nur äusserst langsam im Wasser auf, verwandeln sich aber bei verlängertem Sieden in Milchsäure (J. Gay-Lussac und Pelouze):

$$C^6H^8O^4 + 2H^2O = C^6H^{12}O^6.$$

Geschlecht Comenat $R^{-8}O^5$.

381. Einbasisches Salz. Kocht man die Meconate mit etwas freier Säure, so verwandeln sie sich, unter Entwicklung von kohlensaurem Gas, in Comenate (Robiquet):

$$C^7H^4O^7 = C^6H^4O^5 + CO^2.$$

Normal-Comenat (Comensäure, Metameconsäure, Parameconsäure). — $C^6H^4O^5$. — Kocht man Meconsäure anhaltend, indem man das Wasser, so wie es verdunstet, nachgiesst, so entbindet sich fortwährend kohlensaures Gas, während die

Flüssigkeit sich immer mehr färbt; beim Erkalten setzt sie harte und körnige Krystalle von normal-C. ab. Um sie zu reinigen löst man sie in schwacher Kalilauge auf, kocht die Lösung, versetzt sie mit Salzsäure und entfärbt die neugebildeten Krystalle mit Thierkohle. Die Umwandlung der Meconate in Comenate erfolgt rascher, wenn man erstere in Gegenwart einer freien Säure kochen lässt. Endlich kann man auch die Meconsäure durch Erwärmen auf 230° in normal-C. verwandeln; es entweicht dann Kohlensäure und es bleibt ein graues, krystallinisches Pulver zurück, welches alle Eigenschaften des normal-C. darbietet.

Diese Säure ist farblos und erscheint in sehr harten, im Wasser schwer löslichen Krystallkörnern; ihre Lösung besitzt einen schwachsauren Geschmack und röthet die Eisenoxydsalze. Sie enthält kein Krystallwasser; erhitzt man sie auf 300°, so verwandelt sie sich (1) in Kohlensäure und in Pyromeconsäure (253):

$$C^6H^4O^5 = CO^2 + C^5H^4O^3.$$

Ihre Lösung fällt die Kalk-, Baryt- und Strontiansalze nicht.

Doppeltsilber-Comenat. — $C^6(H^2Ag^2)O^5$. — Versetzt man eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von normal-C. mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein gelber, voluminöser Niederschlag, welcher, bei 100° getrocknet, die angegebene Zusammensetzung besitzt (Liebig).

(1) Bei der Destillation der Meconsäure oder der Comensäure, erhält man, nachdem die Pyromeconsäure grösstentheils übergegangen, eine kleine Menge federartiger Krystalle (Gruner, Robiquet) welchen Berzelius den Namen *Pyrocomensäure* (Brenzcomensäure) gegeben hat. Diese Krystalle sind weiter nichts als eine isomere Modification der Comensäure; sie sind in kaltem Wasser und Alkohol weniger löslich als Pyromeconsäure. Sie besitzen übrigens die chemischen Eigenschaften der Comensäure, von der sie sich nur in zwei Stücken unterscheiden; dadurch nämlich, dass sie essigsaures Kupferoxyd nicht fällen, während die Comensäure darin einen reichlichen, grüngelben Niederschlag bildet, dass sie ferner in Bleizuckerlösung nur einen schwachen Niederschlag hervorbringen, welcher sich beim Umrühren wieder auflöst, während die Comensäure eine starke und permanente Fällung verursacht (Stenhouse).

Silber-Comenat. — $C^6(H^3Ag^2)O^5$. — Eine Lösung von normal-C. gibt in salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen, körnigen Niederschlag von C. mit 1 Aeq. Silber (Liebig).

Zweidritteleisen-Comenat (Comenas ferricus). — $C^6(H^3Fe\beta)O^5 + aq$. — Versetzt man eine concentrirte und kalte Lösung von normal-C. mit schwefelsaurem Eisenoxyd, so färbt sich das Gemisch blutroth und es setzen sich nach und nach kleine, schwarze, glänzende und harte Krystalle daraus ab. Dieses Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich; kochendem Wasser ertheilt es eine röthliche Färbung. Wenn man, anstatt die Lösungen in der Kälte zu vermischen, das Gemisch einige Stunden lang auf 66° C. erwärmt, so setzen sich keine schwarze Krystalle mehr ab, sondern gelbliche Krystalle eines Eisenoxydulsalzes, welches kein Comenat mehr ist (Stenhouse).

Geschlecht Mannit $R+^2O^6$.

382. *Normal-Mannit* (Schwammzucker, Grenadin). — $C^6H^{14}O^6$. — Dieser Körper ist fertig gebildet in der Manna (Ausschwitzungen von verschiedenen Arten von *Fraxinus* und von *Pinus*), in den Früchten von *Laurus Persea* (Melsens), in der Selleriewurzel (Vogel und Hübner), im Mutterkorn (Pelouze und Liebig), in der Wurzel des Granatbaum's (Boutron-Charlard und Guillemette) und vielen anderen verdickten Pflanzensäften.

Man erhält ihn auf künstlichem Wege als ein Produkt der Metamorphosen des Rohr- oder Traubenzuckers, durch die *Schleimgährung* (1) (384); man hat ihn in der That aus ge-

(1) Die Bildung des Mannits bei der Schleimgährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten wird immer von der Bildung eines anderen, gummiartigen Stoffes begleitet, welcher im Wasser löslich, im Alkohol unlöslich ist und folglich durch Weingeist gefällt werden kann. Im Wasserbade getrocknet, ist dieser Stoff glasartig, durchsichtig und gleicht vollkommen dem arabischen Gummi. Er hat bei der Analyse gegeben: Kohlenstoff 40,9 (neues Atgw.), Wasserstoff 6,1 (Kircher). Da der Zucker Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers enthält, während Mannit dieses Verhältniss nicht mehr darbietet, so könnte möglicherweise dieser gummiartige Körper den dem über-

gohrenem Honig (Guibourt) und gegohrenem Runkelrübensaft (Kircher) gewonnen. Er entsteht ferner als Nebenprodukt bei der Umwandlung des Amylons in Traubenzucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Mannits wird gewöhnlich Manna angewandt, indem man die Leichtigkeit benützt, mit welcher jener Körper aus Alkohol krystallisirt. Zu diesem Behuf wird Manna durch kochenden Alkohol behandelt; die Lösung liefert beim Erkalten Mannitkrystalle, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Sie stellen dann wasserfreie, farblose, durchsichtige, seideglänzende, dünne, vierseitige Säulen dar. — Man kann das Mannit aus Sellerie gewinnen, wenn man den Saft dieser Pflanze durch Kochen coagulirt, filtrirt und krystallisiren lässt.

Endlich, um diesen Körper mit gegohrenem Runkelrübensaft darzustellen, wird dieser Körper, nach gehöriger Concentration, durch Alkohol ausgefällt, um den gummiartigen Stoff, dem der Saft seine schleimige Beschaffenheit verdankt, abzuscheiden, und die alkoholische Flüssigkeit zum Krystallisiren hingestellt.

Das Mannit ist in Wasser leicht löslich und ertheilt ihm einen schwach süssen Geschmack; diese Lösung zersetzt sich nicht durch Einwirkung von Fermenten; sie reducirt die Silbersalze ziemlich rasch.

Bei 166° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine krystallinische Beschaffenheit gewinnt; eine stärkere Hitze zersetzt es.

Salpetersäure verwandelt es in Zuckersäure und Oxalsäure ohne Schleimsäure; Arsensäure färbt es ziegelroth. Seine wässrige Lösung nimmt Bleioxyd auf und es bildet sich eine alkalische Flüssigkeit, welche durch Ammoniak gefällt wird.

Das Mannit löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung auf, ohne sich zu färben. Wird das Pro-

schüssigen Wasserstoff des Mannits entsprechenden Sauerstoff enthalten und seine Zusammensetzung wäre demnach $C^6H^{10}O^6$. Diese Formel stimmt so ziemlich mit Kirchers analytischen Resultaten überein, sie erfordert: Kohlenstoff 40,5, Wasserstoff 5,6. Man hätte also $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{14}O^6 + C^6H^{10}O^6$.

dukt mit Wasser verdünnt und durch Kreide gesättigt, so liefert es ein lösliches Salz (*Sulfomannitat*), welches durch essigsaures Bleioxyd und durch essigsauren Baryt gefällt wird; der durch Bleiessig gebildete Niederschlag enthält nach Favre ([1]) $C^6(H^{10}Pb^4)O^{12}S^2,2Pb^2O$. Destillirt man das Mannit mit achtmal seinem Gewichte wasserfreien Kalks, so entbindet es eine grosse Menge Wasserstoff und liefert ein öliges Produkt, welches alle Eigenschaften des Metacetons darbietet. (370.) (Favre).

Vierfachblei-Mannit (zweibasisches mannitsaures Bleioxyd). — $C^6(H^{10}Pb^4)O^6$. — Vermischt man eine heisse, mit Ammoniak versetzte Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer concentrirten Mannitlösung, so, dass erstere im Ueberschuss bleibt, so erhält man beim Erkalten dünne, asbestartige Blättchen, welche die gegebene Zusammensetzung besitzen. Man erhält dieselbe Verbindung durch Fällen einer mannithaltigen, ammoniakalischen Lösung von Bleizucker durch Alkohol. Sie zersetzt sich beim Auswaschen, indem sie sich in überbasisches Salz verwandelt (Favre).

Geschlecht Lactat RO^6.

383. Zweibasisches Salz. Rohrzucker, Traubenzucker, Amylon und andere neutrale Substanzen verwandeln sich unter dem Einfluss der Fermente in Milchsäure:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$$
$$C^{12}H^{24}O^{12} + \quad = 2C^6H^{12}O^6.$$

Man findet diese Säure in der That in der sauren Milch, in gegohrenem Runkelrüben- und Rübensaft, im säurenden Reisswasser, im gegohrenen Extrakte der Brechnuss, im Sauerkraut, in der Lohbrühe, im Mehlkleister, in der Flüssigkeit, welche bei der Bereitung der Stärke erhalten wird u. s. w.

Normal-Lactat (Milchsäure, Nanceinsäure). — $C^6H^{12}O^6$. — Boutron und Fremy stellen diese Säure durch folgende

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3ième Serie T. XI., p. 77.

Methode dar: man gibt 2 bis 300 Gr. Milchzucker in 3 bis 4 Litter Milch und lässt das Gemisch, bei einer Temperatur von 15 bis 20°, in einem offenen Gefässe an der Luft stehen. Nach einigen Tagen ist die Flüssigkeit stark sauer geworden; man sättigt sie durch doppelt kohlensaures Natron und lässt sie wieder 24 bis 30 Stunden stehen, bis sie von neuem wieder sauer geworden ist; man sättigt sie dann von neuem und fährt so fort, bis aller Milchzucker in Milchsäure verwandelt ist. Sobald man glaubt, dass die Umwandlung vollständig ist, kocht man die Milch, um das Casein zu coaguliren, filtrirt und verdampft die Flüssigkeit zur Sirupdicke. Der Rückstand wird durch Alkohol von 38° behandelt, welcher das Doppeltnatrium-L. auflöst. Man giesst dann in diese weingeistige Lösung Schwefelsäure, um das Natron als schwefelsaures Salz zu fällen, filtrirt und verdunstet die Flüssigkeit. Man erhält so beinahe reines normal-L. Um es vollkommen zu reinigen sättigt man es durch Kreide; es bildet sich Doppeltcalcium-L., welches sogleich in weissen Warzen krystallisirt und woraus man das normal-L. durch das bekannte Verfahren abscheiden kann.

In dieser Operation wirkt das Casein der Milch als Ferment; von dem Augenblick an, wo es anfängt an der Luft zu verwesen, bewirkt es die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure.

Man kann diesen Körper auch erhalten, wenn man Runkelrübensaft in einem Trockenofen bei 25° bis 30° stehen lässt. Nach einigen Tagen wird die ganze Masse durch eine beträchtliche Gasentwicklung in Bewegung gesetzt, indem die sogenannte *Schleimgährung* eintritt. Sobald sie vollendet ist, was gewöhnlich nach zwei Monaten geschieht, verdampft man die Flüssigkeit zur Sirupdicke und lässt sie stehen; die ganze Masse erfüllt sich dann mit einer Menge von Mannitkrystallen, die man durch Abwaschen mit kleinen Portionen Wasser und Auspressen vollkommen rein erhalten kann; sie enthält ausserdem etwas Traubenzucker. Der Rückstand wird durch Alkohol behandelt, welcher die Milchsäure auflöst und eine Menge von anderen Stoffen niederschlägt; nachdem man den Alkohol

abgezogen, wird das Extrakt im Wasser aufgenommen und durch kohlensaures Zinkoxyd behandelt, die filtrirte Flüssigkeit liefert, nach gehörigem Abdampfen, Krystalle von Doppelt-zink-L., welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Zuletzt werden sie durch Baryt und durch Schwefelsäure behandelt und so das normal-L. daraus abgeschieden; um dieses vollkommen rein zu erhalten, schüttelt man es mit Aether, welcher Spuren einer flockigen Substanz davon trennt (J. Gay-Lussac und Pelouze).

Eine andere Darstellungsmethode der Milchsäure besteht darin, dass man Sauerkraut durch kochendes Wasser auszieht und die Flüssigkeit durch kohlensaures Zinkoxyd sättigt (Liebig).

Das normal-L. stellt eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit dar, deren spec. Gewicht bei 20°5, 1,215 ist. Es ist geruchlos und besitzt einen sehr sauren Geschmack. Es zieht die Feuchtigkeit der Luft an. Wasser und Alkohol lösen es in allen Verhältnissen auf; Aether nimmt es ebenfalls auf, wiewohl in geringerer Menge.

Es löst die Knochenerde. Kocht man es mit essigsaurem Kali, so treibt es Essigsäure aus. Es trübt weder Kalk-, noch Baryt-, noch Strontianwasser. Vermischt man es in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von essigsaurer Magnesia, so verursacht es darin nach einigen Augenblicken einen weissen, körnigen Niederschlag von Doppeltmagnesium-L., und die Flüssigkeit gewinnt einen starken Geruch nach Essigsäure. In einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zinkoxyd gibt es ebenfalls einen Niederschlag von Doppeltzink-L., aber andrerseits wird das Doppeltsilber-L. durch essigsaures Kali zersetzt und essigsaures Silberoxyd setzt sich in reichlicher Menge ab.

Zwei Tropfen dieser Säure coaguliren auf der Stelle 100 Gr. Milch. Sie besitzt auch, wiewohl nur in schwachem Grade, die Eigenschaft, das Albumin zu coaguliren.

Man hat bisher allgemein angenommen, dass die Milchsäure in vielen Flüssigkeiten des Thierorganismus vorkommt; nach den neuesten Untersuchungen hat sich jedoch diese Meinung als ungegründet erwiesen. In frischer Milch existirt nach

Haidlen keine Milchsäure, im Blute soll diese Säure, nach Enderlin, ebenfalls nicht vorkommen, und im Harne hat Liebig keine Spur davon gefunden.

Unter dem Einfluss der Hitze gibt die Milchsäure ein Sublimat von normal-Lactid (381). Kochende Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure.

Doppeltcalcium-Lactat. — $C^6(H^{10}Ca^2)O^6 + 6$ aq. — Es ist ein weisses, in kochendem Wasser sehr lösliches Salz und krystallisirt beim Erkalten in weissen, sehr kurzen, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehenden Nadeln; die Krystalle sind oft undeutlich. Es enthält 29,5 pCt. Krystallwasser, in welchem es beim Erwärmen schmilzt. (J. G. und P.) Ein wässriger Aufguss von Brechnuss, welcher einige Tage lang gegohren hat, setzt Doppeltcalcium-L. ab, dessen Menge 2 bis 3 pCt. der angewandten Brechnuss beträgt (Corriol).

Bei der Destillation liefert dieses Salz Wasser, kohlensaures Gas, Metaceton (270) und ein anderes ölartiges Produkt (Favre).

Doppeltzink-Lactat. — $C^6(H^{10}Zn^2)O^6 + 4$ aq. — Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser löst es sich viel leichter. Es stellt vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen dar. Es ist in Alkohol unlöslich und enthält 4 Aeq. Krystallwasser, die es bei 120° vollständig verliert; man kann es nach vorhergegangenem Austrocknen bis 245° erhitzen, ohne dass es Krystallwasser verliert; eine stärkere Hitze zersetzt es vollständig (J. G. und P.)

Doppeltkupfer-Lactat. — $C^6(H^{10}Cu^2)O^6 + 3$ aq. — Schönes blaues Salz, welches mit der grössten Leichtigkeit in vierseitigen Säulen krystallisirt. Diese Krystalle verwittern an der Luft und sind in Alkohol unlöslich (J. G. und P.)

Doppeltsilber-Lactat. Krystallisirt in sehr feinen, langen, schneeweissen Nadeln. Es löst sich sehr leicht im Wasser auf und zersetzt sich im Lichte rasch.

Doppeltmagnesium-Lactat. — $C^6(H^{10}Mg^2)O^6 + 4$ aq.

— Kleine, weisse, sehr glänzende Krystalle, welche etwas verwittern und sich in ihrem 30fachen Gewicht Wasser auflösen.

Doppelteisen-Lactat. — $C^6(H^{10}Fe^2)O^6 + 6$ aq. — Die Milchsäure greift Eisenfeilspänen unter Entwicklung von Wasserstoffgas heftig an und es bildet sich Doppelteisen-L., welches sich in freien, vollkommen weissen Nadeln absetzt. Trocken erhält sich dieses Salz an der Luft unverändert, aber seine wässrige Lösung zieht den Sauerstoff rasch an, indem sie braun wird (J. G. und P.)

Geschlecht Tartrovinat $R-^2O^6$.

384. Gepaartes einbasisches Salz mit dem G. Tratromethylat (360) homolog; Produkt der Paarung der Tartrate mit Alkohol.

Alle Gattungen dieses G. zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösungen in Tartrate und in normal-Alkohol.

Normal-Tartrovinat (Aetherweinsäure). — $C^6H^{10}O^6$. — Lässt man absoluten Alkohol einige Zeit lang mit Weinsäure sieden und sättigt dann die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit durch kohlensauren Baryt, so erhält man unlöslichen, weinsauren Baryt und Baryum-T., welches nach gehörigem Abdampfen krystallisirt. Letzteres Salz liefert das normal-T. durch Zersetzung mit einer genau abgepassten Menge Schwefelsäure (Guerin-Varry).

Diese Säure bildet längliche Säulen mit schiefer Basis; die Krystalle sind farblos, geruchlos, von angenehmem, zugleich süssem und saurem Geschmack. Sie zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an, löst sich leicht in Alkohol und ist in Aether unlöslich. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich bei verlängertem Sieden vollständig in Alkohol und Weinsäure; sie löst Eisen und Zink unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf.

Bei der trocknen Destillation zersetzt sich das normal-T. und liefert Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure, ölbildendes Gas, Brenzweinsäure u. s. w. Salpetersäure verwandelt es in Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

Kalium-Tartrovinat. — $C^6(H^9K)O^6 + aq.$ — Farblose, im Alkohol schwer lösliche, rhombische Säulen.

Baryum-Tartrovinat. — $C^6(H^9Ba)O^6 + aq.$ — Dieses Salz stellt Gruppirungen von schönen Krystallen dar, deren System eine schiefe, rhombische Säule zu seyn scheint; es ist farblos und schmeckt etwas bitter.

Silber-Tartrovinat. — $C^6(H^9Ag)O^6$. — Krystallisirt in Säulen, deren mittlerer Theil manchmal angeschwollen ist; es ist in kaltem Wasser etwas löslich.

Guerin's *Paratartrovinate* sind mit den vorhergehenden Salzen isomer und werden mit Traubensäure (322) und Alkohol dargestellt; sie besitzen übrigens dieselben chemischen Eigenschaften wie die Tartrovinate, krystallisiren aber nicht so schön und einige unter ihnen enthalten mehr Krystallwasser als die entsprechenden Tartrovinate.

Geschlecht Aconitat $R^{-6}O^6$.

385. Dreibasisches Salz. Normal-Citrat scheidet unter dem Einfluss der Hitze H^2O aus und verwandelt sich in normal-A. (Dahlstroem, Berzelius).

$$C^6H^8O^7 = H^2O + C^6H^6O^6.$$

Das Dreifachcalcium-A. kommt in *Aconitum napellus* und anderen Aconitarten vor; es setzt sich aus dem Extrakt dieser Pflanzen, manchmal in ziemlicher Menge, als weisse Körner ab (Peschier, Buchner).

Normal-Aconitat (Aconitsäure, Brenzcitronensäure, Citridicsäure)- — $C^6H^6O^6$. — Um es aus dem Aconitextrakt zu gewinnen, löst man das aus diesem Extrakte abgeschiedene Dreifachcalcium-A. in Wasser auf, welches man mit Salpetersäure angesäuert hat, und fällt die filtrirte Lösung mit Bleizucker. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet.

Das normal-A. setzt sich daraus in weissen krystallinischen Warzen ab. Um es vollkommen zu reinigen löst man es in

Aether auf, welcher die Kalksalze, (phosphorsaurer Kalk), welche es noch enthalten könnte, abscheidet; die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet, der Rückstand in destillirtem Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit im luftleeren Raume abgedampft (Buchner).

Eine andere Darstellungsmethode beruht auf der Zersetzung der Citronensäure durch die Hitze. Diese Säure wird destillirt, bis ölige Streifen sich in der Vorlage condensiren, worauf man das Feuer entfernt und den Rückstand in seinem fünffachen Gewicht absoluten Alkohols auflöst. Man sättigt die Lösung mit Salzsäure und vermischt sie mit viel Wasser, um den Aconitäther abzuscheiden. Dieser Aether wird mit Aetzkali zersetzt, das Kalium-A. durch Bleizucker gefällt und das Dreifachblei-A. durch Schwefelwasserstoff zersetzt (Crasso).

Aus seiner ätherischen Lösung setzt sich das normal-A. durch freiwilliges Verdunsten in warzigen Krusten ab, deren Form unbestimmbar ist. Es ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, und diese Lösung zieht sich beim Verdunsten an den Wänden des Gefässes hinauf (Buchner).

Auf 130° erwärmt, wird es braun; bei 140° wird es flüssig und siedet schon bei 160°, indem es sich vollständig in Kohlensäure und in eine ölartige Flüssigkeit zersetzt, welche beim Erkalten erstarrt und nichts weiter ist als normal-Citraconat (357), $C^6H^6O^6 = CO^2 + C^5H^6O^4$; gegen das Ende der Destillation geht ein Brandöl über und es bleibt ein Rückstand von Kohle (Crasso).

Dreifachbaryum-Aconitat. Man erhält dieses Salz in Form eines gelatinösen Niederschlags wenn man normal-A. mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt. Es krystallisirt nicht und stellt beim trocknen Zustande eine amorphe Masse dar.

Dreifachblei-Aconitat. — $C^6(H^3Pb^3)O^6 + aq.$ — Neutrales essigsaures Bleioxyd bildet in der Lösung von normal-A. oder den aconitsauren Alkalien, einen weissen, glänzenden, amorphen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser schwer löst; bei 140° getrocknet, verliert er 5,29 pCt. Wasser (Buchner).

Dreifachsilber-Aconitat. — $C^6(H^3Ag^3)O^6$. — Salpetersaures Silberoxyd wird durch normal-A. nicht gefällt (1), allein die aconitsauren Alkalien bilden darin einen weissen, amorphen, im Wasser beinahe unlöslichen Niederschlag von Dreifachsilber-A. Mit Wasser gekocht, reducirt sich dieser Niederschlag theilweise zu Metall. Trocken erhitzt verbrennt er mit Deflagration und dehnt sich zu einer blumenkohlartigen Masse aus (Crasso).

Die neutralen Kalium- und Natrium-A. sind im Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwer.

Geschlecht Citrat $R-^4O^7$.

386. Dreibasisches Salz. Das normal-Citrat existirt in den Citronen, den Pomeranzen, den Himbeeren, den Heidelbeeren und in vielen anderen sauren Früchten, worin es oft von Calcium-C. und von Malaten begleitet wird.

Normal-Citrat (Citronensäure). — $C^6H^8O^7 + aq.$ — Um diese Säure darzustellen wendet man mit Vortheil den Saft der Citronen oder der Johannisbeeren an. Man lässt ihn einige Zeit lang stehen, bis er anfängt zu gähren, um ihn von allen schleimigen Theilen, welche sich bei der Gährung abscheiden und durch das Filter getrennt werden können, zu befreien. Nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar geworden, sättigt man sie in der Wärme durch Kreide und zuletzt durch Aetzkalk, weil die letzten Portionen der Säure auf das Carbonat kaum mehr einwirken. Man erhält so ein unlösliches Kalksalz, welches man durch Auswaschen mit warmem Wasser reinigt, und durch eine genau abgepasste Menge Schwefelsäure zersetzt. Die erhaltene Lösung von normal-C. wird gehörig verdunstet und zum Krystallisiren hingestellt.

(1) Liebig betrachtet die Aconitsäure als eine einbasische Säure, wodurch sie sich der Essigsäure zur Seite stellen würde; fasst man aber ihre Bildungsart durch Citronensäure und die Zersetzung, welche sie durch die Hitze erleidet, ins Auge, so wird man veranlasst, sie als mehrbasisch zu betrachten.

Das normal-C. krystallisirt, je nach der Temperatur, welcher seine Lösung ausgesetzt ist, in zwei verschiedenen Formen. Eine concentrirte und in der Kälte gesättigte Lösung gibt durch freiwilliges Verdunsten schiefe, vierseitige Säulen, welche durch zwei, auf die spitzen Winkel geneigte Flächen ausgespitzt sind. Diese Krystalle enthalten 9 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser, welches sie vollständig bei 100° verlieren. Die käufliche Citronensäure besitzt diese Zusammensetzung. Löst man sie in kochendem Wasser auf und lässt die Lösung sieden, bis sich ein Krystallhäutchen zeigt, so setzen sich beim Erkalten Krystalle von anderer Form ab, welche kein Krystallwasser enthalten ([1]) und dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die bei 100° getrocknete Säure (Marchand).

Ihre wässrige Lösung zersetzt sich nach und nach, indem sie sich mit Schimmel bedeckt. Sie fällt Kalkwasser nicht; versetzt man Kalkwasser mit einigen Tropfen Citronensäure und lässt die klare Lösung sieden, so trübt sie sich, indem sie nach und nach einen weissen Niederschlag von Dreifachcalcium-C. absetzt, das sich in Säuren ohne Aufbrausen löst. Durch diese Reaktion unterscheidet sich die Citronensäure von der Weinsäure.

Das normal-C. löst sich in Alkohol ziemlich leicht, in Aether viel schwerer auf.

Seine wässrige Lösung reducirt Goldchlorid. Die oxydirenden Körper verwandeln es in der Wärme in Essigsäure und Oxalsäure.

Erhitzt man krystallisirte Citronensäure in einer Retorte, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, geräth dann in heftiges Sieden, indem das Krystallwasser in die Vorlage über-

(1) Berzelius hatte die Existenz eines Hydrates angenommen, welches in der Mitte stehen würde zwischen der käuflichen Säure und der getrockneten Säure; allein Marchand hat bewiesen, dass dieses sogenannte Hydrat nichts anderes ist als krystallisirte und getrocknete Säure, welche noch anhängende Feuchtigkeit enthält, wovon sie durch Fatiscirung im luftleeren Raume über Schwefelsäure vollkommen befreit werden kann, ohne dass die Form der Krystalle sich verändert.

geht. Nach einigen Minuten aber bemerkt man im Hals der Retorte weisse Wolken von stechendem, geistigem Geruch, welche normal-Aceton C^3H^6O enthalten; es entwickelt sich zugleich Kohlenoxydgas und es bleibt normal-Aconitat $C^6H^6O^6$ in der Retorte. Wird die Destillation weiter geführt, so condensiren sich in der Vorlage ölige Streifen, welche zu einer Krystallmasse von normal-Citraconat $C^5H^6O^4$ erstarren; zugleich entwickelt sich Wasser und kohlensaures Gas. Diese letzteren Krystalle liefern nach mehrmaliger Destillation eine ölige Masse von normal-Citraconid $C^5H^4O^3$, welche nicht mehr erstarrt. Robiquet hat beobachtet, dass wenn Citronensäure bei langsam gesteigerter Wärme destillirt wird, man beinahe keinen Rückstand erhält. Die Metamorphosen lassen sich leicht durch folgende Gleichungen erklären:

$$C^6H^8O^7 = C^6H^6O^6 + H^2O$$
$$C^6H^6O^6 = C^3H^6O + 2CO^2 + CO$$
$$C^6H^6O^6 = C^5H^6O^4 + CO^2$$
$$C^5H^6O^4 = C^5H^4O^3 + H^2O$$
$$C^5H^6O^4 = C^3H^6O + CO + CO^2.$$

Erhitzt man Citronensäure mit einem Gemisch von Alkohol und von Schwefelsäure, so erhält man, je nach der Dauer der Reaktion und der Temperatur des Gemisches, Citronenäther (Dumas, Malaguti), Aconitäther oder Citraconäther (Marchand).

Diese Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf; die Lösung entbindet bei 90° Kohlenoxydgas und enthält dann eine gepaarte Verbindung.

Dreifachkalium-Citrat. — $C^6(H^5K^3)O^7$ + aq. — Lässt man eine durch Citronensäure gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali einige Zeit lang stehen, so schiessen nadelförmige, durchsichtige, sternförmig gruppirte Krystalle von alkalischem Geschmack darin an. Sie sind zerfliesslich, in absolutem Alkohol unlöslich und verlieren ihr Krystallwasser gegen 200° (Heldt).

Doppeltkalium-Citrat. — $C^6(H^6K^2)O^7$ + aq. — Neutra-

lisirt man eine abgewogene Menge Citronensäure durch kohlensaures Kali und gibt zu der Flüssigkeit halb so viel Citronensäure als sie schon enthält, so erhält man durch freiwilliges Verdunsten eine amorphe Krystallkruste von angenehmem, saurem Geschmack, welche in absolutem Alkohol unlöslich ist (Heldt).

Kalium-Citrat. — $C^6(H^7K)O^7 + 2$ aq. — Dieses Salz bildet sich, wenn man das Dreifachkalium-Citrat in eben so viel Citronensäure auflöst als es selbst schon enthält und die Lösung bei 40^0 freiwillig verdunsten lässt. Es stellt grosse, prismatische, undeutlich in einander verschlungene Krystalle dar. Es besitzt einen sauren Geschmack, löst sich in kochendem Alkohol etwas auf und kann an der Luft unverändert aufbewahrt werden. Bei 100^0 geräth es in den wässrigen Fluss und verliert sein Krystallwasser vollkommen, indem es sich in eine gummiartige Flüssigkeit verwandelt, welche beim Erkalten krystallisirt (Heldt).

Dreifachnatrium-Citrat. — $C^6(H^5Na^3)O^7 + 5$ aq. — Durch freiwilliges Verdunsten einer sirupdicken Lösung erstarrt dieses Salz zu grossen Säulen mit rhombischer Basis, welche in einander verwachsen sind. Diese Krystalle verwittern an der Luft und verlieren bei 200^0 27,8 pCt. Wasser (Berzelius, Heldt).

Doppelnatrium-Citrat. — $C^6(H^6Na^2)O^7 +$ aq. — Prismatische, sternförmig gruppirte, im Alkohol lösliche Krystalle, welche durch Austrocknen über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren.

Natrium-Citrat. — $C^6(H^7Na)O^7 +$ aq. — Nadelförmige Krystalle.

Doppeltammoniak-Citrat. — $C^6H^8O^7,2NH^3$. — Eine durch Ammoniak neutralisirte Lösung von Citronensäure verliert einen Theil ihrer Basis beim Verdunsten und liefert ein Doppeltammoniaksalz. Man erhält es oft in undeutlichen Säulen, welche kein Krystallwasser enthalten und an der Luft zerfliessen (Heldt).

Dreifachkaliumdoppeltammoniak-Citrat. — $C^6(H^5K^3)O^7$,

$2NH^3$. — Uebersättigt man eine Lösung von Doppeltkalium-Citrat durch Ammoniak, so erhält man durch freiwilliges Verdunsten durchsichtige Säulen, welche an der Luft schnell zerfliessen (Heldt).

Dreifachbaryum-Citrat. — $C^6(H^5Ba^3)O^7 + 3$ aq. — Versetzt man eine Lösung von Chlorbaryum tropfenweise mit einer Lösung von Natrium-Citrat, so bildet sich ein Niederschlag, welcher gleich wieder verschwindet; bald darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte, welche beim Kochen nicht krystallinisch wird. Dieses Salz ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

Dreifachcalcium-Citrat. — $C^6(H^5Ca^3)O^7 + 2$ aq. — Es bildet sich wie das vorhergehende Salz, und ist, wie dieses, in der Wärme weniger löslich als in der Kälte. Es enthält 12,5 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser, welche es beim Trocknen verliert (Berzelius, Heldt).

Doppeltcalcium-Citrat. — $C^6(H^6Ca^3)O^7 +$ aq. — Das vorhergehende Salz löst sich in der Wärme leicht in normal-Citrat auf; die Lösung gibt beim Verdunsten glänzende Blätter, welche beim Auswaschen sich theilweise zersetzen. Sie enthalten 7,3 = 1 Aeq. Krystallwasser (Heldt).

Dreifachmagnesium-Citrat. — $C^6(H^5Mg^3)O^7 + 7$ aq. — Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia wird, selbst im concentrirten Zustande, durch Dreifachnatrium-C. nicht gefällt. Kohlensaure Magnesia löst sich leicht in normal-Citrat auf und gibt bei gehöriger Concentration eine Flüssigkeit, welche zu einem voluminösen Brei gesteht (Heldt).

Dreifacheisen-Citrat. — Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der Wärme leicht in normal-Citrat auf und gibt eine braunrothe Flüssigkeit von süsslichem Geschmack, welche durch Alkohol gefällt wird. Doppeltnatrium-C. löst das Eisenoxydhydrat ebenfalls auf.

Dreifachzink-Citrat. — $C^6(H^5Zn^3)O^7 +$ aq. — Metallisches Zink löst sich in normal-Citrat unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; kohlensaures Zinkoxyd löst sich ebenfalls leicht darin auf; beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich das

Dreifachzink-C. als ein körniges, krystallinisches Pulver ab (Heldt).

Dreifachblei-Citrat. — $C^5(H^5Pb^3)O^7$. — Man erhält es durch Fällen des Dreifachnatrium-C. mit essigsaurem Bleioxyd; der zuerst gebildete Niederschlag verschwindet im Anfange wieder, löst sich aber zuletzt nicht mehr auf.

Doppeltblei-Citrat. — $C^6(H^6Pb^2)O^7 + aq.$ — Dieses Salz entsteht, wenn man das vorhergehende Salz mit normal-C. digerirt; es krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, im Wasser leicht löslichen Säulen.

Es existiren auch verschiedene überbasische Blei-C.

Dreifachsilber-Citrat. — $C^6(H^5Ag^3)O^7 + aq.$ — Weisser Niederschlag, welchen man durch Vermischen eines löslichen Citrats mit salpetersaurem Silberoxyd erhält (Liebig).

Erwärmt man dieses Salz in einem Strome von Wasserstoffgas auf 100°, so wird es dunkelbraun; die Zersetzung erfolgt selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der Rückstand gibt an Wasser zuerst normal-C. ab, dann ein Silbersalz, welches die Flüssigkeit roth färbt. Wird diese Lösung erhitzt, so zersetzt sie sich nach und nach, indem sie verschiedene Färbungen annimmt, und zuletzt die Hälfte ihres Silbers als Metall absetzt, während die andere Hälfte als gewöhnliches Dreifachsilber-C. in Verbindung zurückbleibt (Woehler).

Antimonkalium-Citrat. — Theilt man eine Lösung von normal-Citrat in zwei gleiche Theile, sättigt die eine Hälfte mit Kali, vermischt sie dann mit der andern, und lässt diese Lösung mit Antimonoxyd sieden, so erhält man farblose, glänzende, sehr harte, zusammengehäufte Säulen. Dieses Salz enthält 6,7 pCt. Krystallwasser, welches bei 190° weggeht. Bei dieser Temperatur enthält es $C^6(H^5K^3/_2Sb^3/_2\alpha)O^7$. — Versetzt man seine Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen unlöslichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C^6(H^5Ag^2SbO)O^7 = C^6(H^5Ag^2Sb\omega)O^7$ ausgedrückt wird (Thaulow).

Geschlecht Mucat $R-^2O^8$.

387. Zweibasisches Salz, mit dem G. Saccharat isomer; Oxydationsprodukt des Milchzuckers und des Gummi's durch verdünnte Salpetersäure.

Normal-Mucat (Schleimsäure). — $C^6H^{10}O^8$. — Um diese Säure darzustellen erhitzt man 1 Th. Milchzucker mit 4 bis 5 Th. Salpetersäure, die man mit ihrem halben Gewichte Wasser vermischt hat; sobald kein Aufbrausen mehr stattfindet, lässt man die Lösung stehen, wodurch sich beim Erkalten normal-Mucat absetzt. Um es zu reinigen löst man es in Kali auf, in welchem der Milchzucker kaum löslich ist, und fällt die Lösung durch Salzsäure. Der Milchzucker darf nicht zu lange mit Salpetersäure gekocht werden, weil sonst die Schleimsäure sich zersetzen würde.

Anstatt Milchzucker kann man 3 Th. arabischen Gummi anwenden; da aber dieser Körper Kalksalze enthält, so muss das erhaltene Produkt in Kali gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt werden.

Das normal-M. ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches unter den Zähnen knirscht und einen schwach sauren Geschmack besitzt. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in kochendem Wasser löst es sich etwas leichter, in Alkohol ist es unlöslich.

Lässt man es mit Wasser sieden, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein, und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so erhält man durch Verdunsten der weingeistigen Lösung eine Krystallkruste, in welcher man sehr deutlich rectanguläre Blätter unterscheiden kann (Lougier, Malaguti). Diese Krystalle sind eine isomere Modification der Schleimsäure (Paraschleimsäure), welche durchaus dieselbe Zusammensetzung besitzen ($C^6H^{10}O^8$), aber im Wasser viel löslicher sind ([1]) und sich auch in Alkohol lösen. Durch Austrocknen dieser Kry-

(1) 100 Th. kochendes Wasser lösen 5,8 Th. Paraschleimsäure und nur 1,5 unmodificirte Schleimsäure auf (Malaguti).

stalle verwandelt sich die lösliche Modification wieder in die unlösliche Säure; sie liefert Metallsalze, welche sich von den gewöhnlichen schleimsauren Salzen nur durch eine grössere Löslichkeit unterscheiden; im Uebrigen herrscht kein chemischer Unterschied zwischen beiden Modifikationen, welche bei der trocknen Destillation dieselbe Brenzsäure liefern (355).

Concentrirte Schwefelsäure löst das normal-M. auf, indem sie sich roth färbt; das Gemisch wird beim Erhitzen braun und enthält dann eine gepaarte Säure; lässt man diese Mischung mit Alkohol stehen, so bilden sich darin Krystalle von Schleimsäureäther (10te Fam). In der Wärme wird die Schleimsäure durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt.

Mit Kalihydrat geschmolzen verwandelt sie sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Oxalat und in Acetat.

Ihre wässrige Lösung bildet in Baryt-, Strontian- und Kalkwasser Niederschläge, welche sich in einem Ueberschusse von Säure auflösen.

Die schleimsauren Alkalien lösen sich leicht im Wasser auf. —

Doppeltammoniak-Mucat. — $C^6H^{10}O^8,2NH^3$. — Man erhält es in vierseitigen, platten, geschmacklosen Säulen, wenn man Krystalle von doppeltkohlensaurem Ammoniak in eine heisse Lösung von Schleimsäure wirft und die Flüssigkeit stehen lässt (Malaguti).

Doppeltsilber-Mucat. — $C^4(H^8Ag^2)O^8$. — Versetzt man eine Lösung des vorhergehenden Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen weissen, käseartigen Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung (Malaguti).

Doppeltblei-Mucat. Weisses, im Wasser unlösliches Pulver.

Geschlecht Saccharat $R-{}^2O^8$.

388. Zweibasisches Salz; mit dem G. Mucat isomer; Oxydationsprodukt des Zuckers und der Glucose (12te Fam.) durch verdünnte Salpetersäure.

Normal-Saccharat (Zuckersäure). — $C^6H^{10}O^8$. — Man löst 1 Th. Zucker in der Wärme in 2 Th. Salpetersäure und 10 Th. Wasser auf, und fährt fort zu erhitzen so lange eine Reaktion stattfindet; man sättigt dann die Lösung durch Kreide und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch Bleizuckerlösung; der wohlausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Lösung gekocht um den Ueberschuss dieses Gases zu entfernen und dann durch einen schwachen Ueberschuss von Kali gesättigt, wodurch der schwarze Stoff, der die Flüssigkeit färbt, ausgefällt wird; man sättigt sie dann durch Essigsäure, fällt sie wieder durch essigsaures Bleioxyd und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Zuletzt wird die Säure verdunstet und bis zu einem gewissen Grade concentrirt (Thaulow).

Das normal-Saccharat ist noch nicht krystallisirt erhalten worden, sein Geschmack ist sauer und unangenehm; es röthet Lackmus stark, es fällt Baryt- und Kalkwasser; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Säure auf. Seine wässrige Lösung reducirt die Silbersalze in der Wärme; versetzt man das Gemisch vor dem Erhitzen mit einigen Tropfen Ammoniak, so bedecken sich die Wände des Gefässes mit einem Silberspiegel.

Es löst Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure und in Kohlensäure; ein Gemenge von Mangansuperoxyd und von Schwefelsäure verwandelt es in Ameisensäure.

Bei 250° mit Kalihydrat geschmolzen, zersetzt es sich in Oxalat und in Acetat (Heintz)

$$C^6H^{10}O^8 = C^2H^2O^4 + 2C^2H^4O^2.$$

Kalium-Saccharat (saures Salz). — $C^6(H^9K)O^8$. — Theilt man eine Lösung von normal-Saccharat in zwei gleiche Theile, sättigt die eine Hälfte durch Kali und vermischt sie dann mit der anderen, so erhält man durch freiwilliges Verdunsten vollkommen farblose Nadeln, oder schiefe Säulen mit rhombischer Basis (Thaulow).

Doppeltkalium-Saccharat. — $C^6(H^8K^2)O^8$. — Krystallinische, sehr lösliche Kruste, welche man erhält, wenn man das vorhergehende Salz durch Kali sättigt, die Lösung bis zur Sirupdicke eindampft und einige Wochen lang stehen lässt (Heintz).

Doppeltnatrium-Saccharat. Sehr zerfliessliches Salz.

Doppeltbaryum-Saccharat. Schwer lösliches, wasserfreies Salz.

Ammoniak-Saccharat. $C^6H^{10}O^8,NH^3$. — Es zeigt dasselbe Aussehen, wie das vorhergehende Salz.

Doppeltzink-Saccharat. — $C^6(H^8Zn^2)O^8$. — Löst man metallisches Zink in normal-S. auf, so erhält man ein weisses, leicht auszuwaschendes Pulver.

Doppeltblei-Saccharat. — $C^6(H^8Pb^2)O^8$. — Versetzt man eine Lösung von Kalium-S. mit einem schwachen Ueberschuss einer neutralen Bleizuckerlösung und dampft das Gemisch zu einem dicken Brei ein, so erhält man einen körnigen Niederschlag, welcher immer Acetat enthält. Es ist schwer Doppeltblei-S. durch Kochen einer Lösung von normal-S. mit Bleioxyd zu erhalten.

Kocht man eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit Doppeltkalium-S., so erhält man ein krystallisirtes, im Wasser beinahe unlösliches Salz, welches $C^6(H^8Pb^2)O^8 + 2NPbO^3$ enthält. Dieses Produkt explodirt beim Erhitzen (Heintz).

Doppeltsilber-Saccharat. — $C^6(H^8Ag^2)O^8$. — Man erhält es durch Vermischen einer Lösung von Doppeltkalium-S. mit salpetersaurem Silberoxyd in Form eines weissen Niederschlags, welcher seine Farbe beim Kochen nicht verändert und dann krystallisirt (Heintz).

Geschlecht Platinmesitat RPt^2O.

389. Zersetzungsprodukt des normal-A. (266) durch Platinchlorid.

Doppeltchlor-Platinmesitat (Acechlorplatin, Mesityloxyd-Chloroplatinat). — $C^6(H^{10}Cl^2)Pt^2O^2$. — Trocknes Platinchlorid

löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung in Aceton auf; die Lösung wird bald braunschwarz; destillirt man sie bis zur Sirupdicke, so geht viel Salzsäure über und es bleibt eine pechartige Masse zurück, welche unter anderen Produkten einen gelben und krystallinischen Körper enthält, den man durch Waschen mit Wasser ausziehen kann. Man erhält ihn in grösserer Menge, wenn man Doppeltchlor-Platin mit Aceton zu einem ziemlich dicken Brei zerreibt und diesen in einem verschlossenen Gefässe stehen lässt. Während die Masse flüssig wird entsteht darin ein Körper, welcher die Augen heftig angreift, und man bemerkt eine Entwicklung von salzsaurem Gas; bald erstarrt die Flüssigkeit zu Krystallen. Der noch flüssige Theil wird abgegossen und die Krystalle werden auf einem Filter mit kleinen Portionen Aceton ausgewaschen, wodurch sie eine gelbe Farbe erhalten. Die Butterlauge liefert noch mehr Krystalle wenn man sie abdampft und den Rückstand wieder durch Aceton aufnimmt. Man reinigt die Substanz durch Umkrystallisiren aus kochendem Aceton (Zeise).

Im trocknen Zustande ist das Doppeltchlor-P. geruchlos; es ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich; seine wässrige Lösung röthet Lackmus. Salzsäure wirkt erst in der Wärme auf es ein. Kali löst es mit brauner Färbung auf und zersetzt es.

Eine Auflösung dieses Körpers in Aceton wird durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt, allein dieser Niederschlag wird sehr rasch schwarz. Eine wässrige Lösung von Chlorkalium oder von Kochsalz löst das Doppeltchlor-P. in grösserer Menge auf als Wasser allein.

Bei der trocknen Destillation hinterlässt es einen Rückstand von Platincarbür P*t*C.

Geschlecht Sulfobenzidat $R-{}^6SO^3$.

390. Einbasisches gepaartes Salz, Produkt der Paarung des normal-Benzens (369) mit Schwefelsäure.

Normal-Sulfobenzidat (Benzidschwefelsäure, Benzidunterschwefelsäure, Benzenschwefelsäure). — $C^6H^6SO^3$. — Um es zu erhalten verdünnt man die Lösung des normal-Benzens in rauchender Schwefelsäure durch Wasser, filtrirt die Flüssigkeit vom Sulfobenzid (95) ab und sättigt sie durch kohlensauren Baryt; da aber das Baryum-S. nur in Krusten krystallisirt, so wird die Lösung filtrirt und genau durch schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt, Durch Verdunsten erhält man schöne, grosse Krystalle von Kupfer-S., welche man durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Dampft man das normal-S. bis zur Sirupdicke ein, so liefert es einen krystallinischen Rückstand; es zersetzt sich bei einer höheren Temperatur (Mitscherlich).

Kupfer-Sulfobenzidat. — $C^6(H^5Cu)SO^3$. — Es enthält Krystallwasser, welches bei 170° vollkommen weggeht.

Geschlecht Sulfophenat $R-^6SO^4$.

391. Einbasisches gepaartes Salz; Produkt der Paarung des normal-Phenats (372) mit Schwefelsäure.

Die Sulfophenate liefern durch Behandlung mit kochender Salpetersäure Schwefelsäure und Dreifachnitro-Phenat.

Normal-Sulfophenat (Phenschwefelsäure). — $C^6H^6SO^4$. — Behandelt man normal-Phenat mit Schwefelsäure, so verbinden sich beide Körper, indem die Temperatur des Gemisches sich etwas erhöht; hat man genug Schwefelsäure zugesetzt, so scheidet Wasser aus dieser Mischung nach 24 Stunden nichts mehr aus. Man sättigt dann die Lösung in der Siedhitze durch kohlensauren Baryt, filtrirt und verdunstet sie; es krystallirt eine Substanz heraus, welche man, um sie zu reinigen, in heissem Alkohol auflöst. Beim Erkalten setzt sie einen weissen Brei von Baryum-S. ab, der aus mikrokopischen zu Sphären gruppirten, Nadeln besteht; dieses Salz liefert durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Verdunsten im luftleeren Raume einen Sirup von normal-S. (Laurent).

Baryum-Sulfophenat. — $C^6(H^5Ba)SO^4 + 2$ aq. — Es

entbindet sein Krystallwasser bei 100°; bei der trocknen Destillation liefert es normal-Phenat.

Geschlecht Anilin R—⁵N.

392. Destillirt man normal-Anthralilat (7te Fam.), welches man mit seinem doppelten Volum gepulvertem Glas vermischt hat, um seine Oberfläche zu vergrössern, so entweicht kohlensaures Gas und es condensirt sich normal-A. in der Vorlage (Fritzsche):

$$C^7H^7NO^2 = CO^2 + C^6H^7N.$$

Anstatt Anthralilat kann man normal-Indig (8te Fam.) anwenden, und denselben der trocknen Destillation unterwerfen, nachdem man ihn in Aetzkali aufgelöst hat (Fritzsche).

Sättigt man eine alkoholische Lösung von Nitro-Benzen durch Ammoniak und behandelt die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff (71), so scheiden sich zuerst Krystalle von Schwefel ab und die Flüssigkeit erstarrt durch ruhiges Stehen und Abkühlen auf 0°, zu einer Masse von feinen gelben Nadeln; wird dieses Produkt einige Zeit lang hingestellt und dann gekocht, so setzt es ebenfalls normal-Anilin ab (Zinin).

Erhitzt man Ammoniak-Phenat (6te Fam.) 14 Tage oder 3 Wochen lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre in einem Ofen, so bildet sich dieser Körper ebenfalls in reichlicher Menge.

Endlich findet sich das normal-Anilin auch im Oel des Steinkohlentheers vor (Runge, Hoffmann).

Normal-Anilin (Kyanol, Benzidam, Krystallin). — C^6H^7N. — Um dieses Alkaloïd aus dem Oel des Steinkohlentheers darzustellen, wird dieses mit Salzsäure geschüttelt und die erhaltene Lösung über freiem Feuer abgedampft, bis stechende Dämpfe weggehen, was eine angehende Zersetzung anzeigt. Der Rückstand wird dann sorgfältig filtrirt, um das nicht verbundene Oel abzuscheiden und die klare Flüssigkeit wird durch Aetzkali oder durch Kalkmilch zersetzt. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, ein Gemisch von unreinem Anilin und von Leukol

(9te Familie); man rectificirt es und löst das Destillat in Salzsäure auf, woraus man es wieder durch ein Alkali abscheidet. Um es von neutralen Oelen vollkommen zu befreien, löst man das Gemisch in Aether auf und versetzt diese Lösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, welche mit den Alkaloïden in Verbindung tritt, während die neutralen Oele im Aether gelöst bleiben. Die saure Lösung wird abgegossen und nun zum letzten Male durch Aetzkali zersetzt. Die Alkaloïde scheiden sich in Form eines Oels ab, welches man destillirt; die zuerst übergegangenen Produkte sind reich an Anilin, während die letzten keine Spur davon mehr enthalten und aus beinahe reinem Leukol bestehen. Runge führt als charakteristische Reaktion des Anilins sein Verhalten zu einer Lösung von Chlorkalk an, welche dadurch dunkel violett gefärbt wird. Da das Leukol diese Reaktion nicht darbietet, so kann dieselbe dazu dienen, die Destillationsprodukte rasch auf einen Gehalt von Anilin zu untersuchen. Diese beiden Alkaloïde besitzen übrigens eine so verschiedene Flüchtigkeit, dass es leicht ist, sie durch Destillation zu trennen; fractionirt man die destillirten Produkte in drei Theile, so findet man in den ersten Wasser, Ammoniak und Anilin, in den mittleren reines Anilin und in den letzten Leukol (Hofmann).

Ein Verfahren, welches man anwenden kann um rasch normal-Anilin darzustellen, besteht darin, dass man blauen Indig in der Wärme in concentrirter Kalilauge auflöst, die Masse eintrocknet und der trocknen Destillation unterwirft. Sie bläht sich dann bedeutend auf, indem sie normal-Anilin entbindet, welches sich mit ammoniakhaltigem Wasser in der Vorlage condensirt; das braune Produkt wird durch Rectification farblos erhalten. Die Ausbeute beträgt beiläufig an 18 bis 20 pCt. vom Gewicht des angewandten Indigs (Fritzsche).

Das normal-Anilin ist ein Alkaloïd, welches sich leicht mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen verbindet. Im reinen Zustande ist es eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,028 spec. Gewicht von durchdringendem, aromatischem, unangenehmem Geruch. Es ist im Wasser schwer löslich

und lässt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und mit Aether vermischen. An der Luft wird es braun und verharzt sich nach und nach.

Bei — 20° erstarrt es noch nicht. Es siedet bei 182° (Hofmann, nach Fritzsche bei 228°). Es löst in der Wärme Schwefel und Phosphor auf und coagulirt Eiweiss. Die Lösung der unterchlorigsauren Alkalien wird durch normal-A. blauviolett gefärbt; diese Färbung ist aber sehr flüchtig und geht rasch, besonders bei Berührung mit Säuren, ins schmutzigrothe über. Eine wässrige Lösung von Chromsäure bildet in den Anilinlösungen einen grünen, blauen oder schwarzen Niederschlag, je nach der Concentration der Flüssigkeit.

Das normal-A. zersetzt die Eisenoxyd- und die Eisenoxydulsalze, indem es die Oxyde als Hydrate daraus fällt; Zink- und Thonerdesalze werden ebenfalls dadurch gefällt, so wie auch die Lösungen der Quecksilber-, Platin-, Gold- und Palladiumchloride. In salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd hingegen bildet es keinen Niederschlag.

Die Verbindungen des Anilins mit Säuren krystallisiren beinahe alle, sowohl aus Wasser als auch aus Alkohol, und werden leicht durch die feuerbeständigen Alkalien zersetzt, indem normal-A. frei wird.

Chlorige Säure (ein Gemenge von Salzsäure und von chlorsaurem Kali) verwandelt dieses Alkaloïd in Doppeltchlor-Anilin (270). Leitet man Chlorgas durch normal-A., so wird dieses unter Wärmeentwicklung geschwärzt und entbindet salzsaures Gas; nach einigen Augenblicken verwandelt es sich in eine harzähnliche Masse, welche bei der trocknen Destillation Dreifachchlor-Phenat $C^6(H^3Cl^3)O$ liefert (Hofmann).

Das normal-A. lässt sich mit verdünnter Salpetersäure ohne Zersetzung vermischen; nimmt man aber concentrirte und rauchende Säure, so reichen einige Tropfen hin, um es augenblicklich dunkelblau zu färben; durch die gelindeste Hitze geht diese blaue Farbe ins gelbe über und es erfolgt bald eine sehr heftige Reaktion, in welcher sich Krystalle von Dreifachnitro-Phenat (Kohlenstickstoffsäure) bilden.

Giesst man normal-A. in eine Lösung von übermangansaurem Kali, so wird diese fest, indem sich Mangansuperoxydhydrat ausscheidet; die Flüssigkeit enthält Oxalsäure und Ammoniak in Auflösung.

Kalium löst sich in Anilin unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf und die Masse gesteht zu einem violetten Brei.

Dreifachbrom-Anilin (Bromaniloïd). — $C^6(H^4Br^3)N$. — Versetzt man eine wässrige Lösung eines Anilinsalzes mit Bromwasser, so trübt sich die Flüssigkeit und setzt Nadeln von Dreifachbrom-Anilin ab. Man reinigt sie durch trockene Destillation und krystallisirt das Produkt aus kochendem Alkohol. Es sind glänzende und farblose Nadeln, im Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, in kochendem Alkohol und in Aether leicht löslich. Aetzkali zersetzt sie nicht, Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen sie erst in der Siedhitze. Sie besitzen keine alkalische Eigenschaften (Fritzsche).

Chlorwasserstoff-Anilin (salzsaures Anilin oder Benzidam) — C^6H^7N,HCl. — Sublimirt sich ohne Veränderung.

Chlorplatin-Anilin (Kyanol-Platinchlorid). — $C^6H^7N, PtCl^2$ — Schöne, feine, goldgelbe Nadeln.

Chlorquecksilber-Anilin (Kyanol-Quecksilberchlorid). — $C^6H^7N,3HgCl$. — Vermischt man Sublimat mit einer weingeistigen Lösung von normal-A., so setzt sich Chlorquecksilber-Anilin als ein leichtes Pulver ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch wird. Dieses Salz zersetzt sich theilweise wenn es bei 100^0 getrocknet wird.

Nitro-Anilin (salpetersaures Kyanol). — Dieses Salz scheidet sich nach einiger Zeit aus einem Gemisch von verdünnter Salpetersäure und normal-A. als concentrische Nadeln ab, welche man durch Auspressen zwischen Filtrirpapier vollkommen rein erhalten kann. Die Mutterlauge ist roth und die Wände der Kapsel überziehen sich mit einer schönen blauen Kruste. Bei gelindem Erwärmen schmelzen diese Krystalle und verwandeln sich theilweise in einen farblosen Dampf, welcher sich zu feinen Krystallen condensirt.

Halboxal-Anilin (oxalsaures Anilin oder Kyanol). —

$(C^6H^7N)^2,C^2H^2O^4$. — Es stellt ein weisses, im Wasser lösliches Pulver dar, welches man in sehr schönen Krystallen erhalten kann.

Halbsulfo-Anilin (schwefelsaures Benzidam oder Kyanol). — $(C^6H^7N)^2,SH^2O^4$. — Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, silberglänzenden Schuppen.

Geschlecht Azobenzid R—'N.

393. *Normal-Azobenzid.* — C^6H^5N. — Löst man Nitro-Benzen (369) in Alkohol auf und versetzt diese Lösung mit weingeistigem Kali, so bildet sich, bei gelindem Erwärmen, ein eigenthümliches, noch nicht untersuchtes Salz. Destillirt man die rothe Lösung, so geht gegen das Ende ein rother Körper über, welcher zu grossen Krystallen erstarrt, die man zwischen Filtrirpapier auspresst und aus Aether krystallisirt (Mitscherlich).

Dieser Körper ist im Wasser kaum löslich; Alkohol löst ihn leicht auf und setzt ihn in Krystallen ab. Er schmilzt bei 65° und siedet bei 193° indem er ohne Veränderung überdestillirt.

Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ihn auf; Wasser fällt ihn wieder aus dieser Lösung.

Geschlecht Anilam R—'NO^3.

394. Amid, einbasisches Salz. Ich habe die Wirkung des Ammoniaks auf Doppeltchlor-Anilin schon angeführt.

Das Produkt dieser Reaktion scheint nichts anderes zu seyn als das Ammoniaksalz eines sauren Amids (Laurent). Ich werde es wenigstens als ein solches betrachten.

Doppeltchlor-Anilam (Chloranilam). — $C^6(H^3Cl^2)NO^3$. — Vermischt man eine gesättigte Lösung von Doppeltchlorammoniak-A. mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so nimmt sie eine violette Färbung an, und setzt nach dem Erkalten dunkelschwarze, diamantglänzende Nadeln ab, welche manchmal

mehrere Zoll lang werden; man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser (Erdmann).

Ihre wässrige Lösung fällt die Metalllösungen. Durch Aetzkali behandelt, entbinden sie Ammoniak und verwandeln sich in Chlorkalium-Anilat (275). Salzsäure und Schwefelsäure verändern sie in der Kälte nicht und verwandeln sie in der Siedhitze in Chlor-Anilat.

Doppeltchlorammoniak-Anilam (Doppeltchlor-Anilammon, Chloranilammon). — $C^6(H^3Cl^2)NO^3,NH^3 + 2$ aq. — Platte, kastanienbraune, ziemlich glänzende Nadeln; sie enthalten 26,6 pCt. Krystallwasser, welches durch Trocknen bei 120° weggeht. Sie lösen sich im Wasser, besser in der Wärme als in der Kälte, mit purpurrother Farbe auf; sie erleiden durch Säuren und Alkalien dieselbe Zersetzung wie das Doppeltchlor-A. Ihre wässrige Lösung fällt die Metalllösungen.

Doppeltchlorsilber-Anilam. — $C^6(H^2AgCl^2)NO^3$. — Der durch salpetersaures Silberoxyd in den Lösungen der beiden vorhergehenden Salze gebildete Niederschlag besitzt wahrscheinlich diese Zusammensetzung.

Geschlecht Euchronat $R-^{10}NO^4$.

395. Zersetzungsprodukt der GG. Mellat und Paramid (4te Fam.).

Doppeltammoniak-Mellat — Ammoniak-Euchronat.

$$3[C^4H^2O^4,2NH^3] = 2[C^6H^2NO^4,NH^3] + 2NH^3 + 4H^2O.$$

Normal-Paramid — Ammoniak-Euchronat — Normal-Euchronat

$$3[C^4HNO^2] + 2H^2O = C^6H^2NO^4,NH^3 + C^6H^2NO^4.$$

Die Euchronate zersetzen sich durch Einwirkung von Ammoniak leicht in Mellate (317) und in Ammoniak. Man erkennt sie an der blauen Färbung, welche sie in Gegenwart von Alkalien dem metallischen Zink ertheilen.

Normal-Euchronat (Euchronsäure). — $C^6H^2NO^4 +$ aq. — Um diese Säure darzustellen löst man Ammoniak-E. in einer kleinen Menge kochenden Wassers auf, und giesst Salzsäure oder Salpetersäure in die heisse Lösung. Das normal-E. schei-

det sich beim Erkalten in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers ab, welches man durch Umkrystallisiren reinigt. Es stellt sehr kleine, vierseitige, rhombische Säulen dar, welche gewöhnlich zwei und zwei vereinigt sind; es ist in der Kälte schwer löslich und besitzt eine stark saure Reaktion. Bei 200° verliert es 10,5 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser.

Erhitzt man es in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre auf 200° mit einer Menge Wasser, welche nicht hinreicht um es aufzulösen, so verschwindet es vollständig, indem sich Ammoniak-Mellat und normal-Mellat bilden, man hat in der That:

$$2[C^6H^2NO^4 + 4H^2O] = 2C^4H^2O^4,NH^3 + C^4H^2O^4.$$

Mit metallischem Zink verhält es sich auf eine eigenthümliche Weise. Bei Berührung mit diesem Metall verwandelt sich das normal-E. in einen blauen Stoff, welcher sich darauf absetzt. Wird eine Zinkplatte in eine Lösung von normal-E. getaucht, so färbt sich ihre Oberfläche auf der Stelle prächtig blau, und diese Farbe ist so reich, dass sich in einem einzigen Tropfen die geringsten Spuren von Euchronsäure nachweisen lassen. Beim Eintauchen der Zinkplatte in eine sehr verdünnte Lösung von Salzsäure löst sich dieser blaue Stoff ab. Gewaschen und getrocknet stellt er eine schwarze Masse dar, welche kein Zink enthält. Beim geringsten Erwärmen, auch nur auf Papier, wird er augenblicklich weiss, indem er sich wieder in normal-Euchronat verwandelt. Dieser blaue Stoff, welchem Woehler den Namen *Euchron* gegeben hat, löst sich in Ammoniak und in Kali zu einer prächtig purpurrothen Flüssigkeit auf, welche an der Luft sich rasch entfärbt.

Das Enchron entsteht auch unter dem Einfluss von Eisenoxydulsalzen. Versetzt man eine Lösung von Eisenchlorür mit Euchronsäure, so bemerkt man keine Veränderung; allein durch Zusatz eines Alkalis entsteht ein reichlicher, dunkel violetter Niederschlag. Dieses merkwürdige Produkt ist noch nicht analysirt worden (Woehler).

Ammoniak-Euchronat (saures Salz). — $C^6H^2NO^4,NH^3$. — Ich habe schon angeführt, wie dieses Salz bei der Zersetzung des Doppeltammoniak-Mellats entsteht (326). Es ist wahrscheinlich ein Nebenprodukt der Zersetzung des normal-Paramids.

Doppeltsilber-Euchronat. — $C^6Ag^2NO^4$. — Schwefelgelbes Pulver, welches man durch Vermischen von normal-Euchronat mit salpetersaurem Silberoxyd erhält; behandelt man es mit Ammoniak, so vertheilt es sich zu einer Gallerte, welche durch das Filter geht.

Geschlecht Polycyanür $R{-}^6N^6$.

396. Ich habe schon S. 334 angeführt, dass gewisse Cyanüre die Eigenschaft besitzen, sich mit einander zu verbinden und dass in diesen Verbindungen ein Theil des Metalls durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr angezeigt wird.

Ich werde diese Verbindungen Polycyanüre nennen und sie mit Rücksicht auf die besondere Form, in welcher die Metalle darin enthalten sind, auf denselben chemischen Typus zurückführen. (Man sehe die Note zu S. 394.)

Doppelteisen-Polycyanür (Eisenblausaüre, Ferrocyanwasserstoffsäure). — $C^6(Fe^2H^4)N^6$. — Um diesen Körper darzustellen wendet man am bequemsten folgendes Verfahren an: man löst Kaliumeisencyanür in einer kleinen Menge Wasser auf, kocht die Lösung um die Luft auszutreiben und lässt sie in einer wohl verschlossenen Flasche erkalten; man vermischt sie dann mit einem Ueberschuss von luftfreier Salzsäure und schüttelt das Gemisch mit Aether. Das Doppelteisen-P. fällt in Form von dünnen, weissen Schuppen nieder; man sammelt sie auf einem Filter, wascht sie mit einem Gemisch von Alkohol und Aether aus, um das Wasser zu entfernen und trocknet sie, nach vorläufigem Auspressen, rasch über Schwefelsäure im luftleeren Raume (Posselt).

Dieser Körper stellt Körner oder kleine, undeutliche, weisse Nadeln dar, welche an der Luft blau werden; seine

wässrige Lösung zersetzt sich beim Sieden unter Entwicklung von Blausäure und Bildung eines weissen Niederschlags, welcher an der Luft blau wird.

Doppelteisenvierfachammoniak-Polycyanür (ferrocyanwasserstoffsaures Ammoniak, eisenblausaures Ammoniak). — $C^6(Fe^2H^4)N^6,4NH^3 + 3$ aq. — Um es zu erhalten erwärmt man ein Gemisch von Doppelteisenvierfachblei-P. mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt und verdunstet die Lösung zum Krystallisiren. Weisse, durchsichtige, an der Luft unveränderliche Krystalle, in kaltem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Nach Bunsen verbindet sich dieses Salz mit Salmiak.

Doppelteisenvierfachkalium-Polycyanür (Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür, eisenblausaures Kali, Blutlaugensalz), — $C^6(Fe^2K^4)N^6 + 3$ aq. — Es entsteht beim Schmelzen stickstoffhaltiger Körper mit Kali und mit Eisen; es bildet sich auch durch Vermischen einer mit Blausäure übersättigten Kalilösung mit einem Eisenoxydulsalz. Um dieses Salz im Grossen darzustellen werden thierische Stoffe, wie Blut, Horn und dergleichen, oder die aus diesen Substanzen bereitete stickstoffhaltige Kohle, in verschlossenen Gefässen mit kohlensaurem Kali geglüht. Das Produkt wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt und zum Krystallisiren abgedampft, Man kann die erhaltene Lauge auch mit Eisenfeilspänen kochen, welche sich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, darin auflösen. In Laboratorien kann man sich dieses Salz durch Kochen eines Gemisches von Berlinerblau und von kohlensaurem Kali darstellen.

Es krystallisirt in abgekürzten, an den Endkanten und Ecken abgestumpften Säulen, oder in Tafeln, deren Kernform ein Octaëder ist. Es ist citronengelb und besitzt einen zugleich salzigen und süssen Geschmack. Es verändert sich nicht an der Luft und verliert bei 100° 12,8 pCt. = 3 Aeq. Wasser. Es ist im Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol in gelben, glänzenden Schuppen aus dieser Lösung gefällt.

Salpetersäure und Chlor entziehen ihm ein Aequivalent Kalium und verwandeln es in Dreifacheisendreifachkalium-P.

Durch Glühen mit Mangansuperoxyd liefert es cyansaures Kali. In starken Gaben wirkt es purgirend auf den Organismus und keineswegs als Gift.

Man wendet es zu der Darstellung des Berlinerblaus, der Blausäure und anderer Cyanüre an. Es dient auch als Reagens für gewisse Metalle, so z.B. fällt es die Eisenoxydulsalze weisslich-grün, die Eisenoxydsalze dunkelblau (Berlinerblau), die Kupferoxydsalze ([1]) braunroth; die Kalk-, Zink- und Barytsalze u. s. w. weiss. Es entstehen unter diesen Umständen unlösliche P., wie $C^6(Fe^2KFe^3)N^6$; $C^6(Fe^2KCa^3)N^6$ u. s. w. Wendet man bei diesen Reaktionen stark saure Lösungen an, so zersetzen sich die P. und bei Anwendung von alkalischen, z. B. ammoniakhaltigen Flüssigkeiten entsteht kein Niederschlag.

Das Eisen wird in dem Kaliumeisencyanür weder durch ätzende Alkalien noch durch Schwefelammonium angezeigt.

Doppelteisenkaliumdreifacheisen-Polycyanür (Kalium-Eisenferrocyanür). — $C^6(Fe^2KFe^3)N^6$. — Es ist der weisslich-grüne Niederschlag, welcher beim Vermischen von Kaliumeisencyanür mit einem Eisenoxydulsalz entsteht. Er wird an der Luft blau, indem er Sauerstoff aufnimmt.

Doppelteisenvierfachzweidritteleisen-Polycyanür (polycyanuretum biferroso-quadriferricum), (Berlinerblau, Eisenferrocyanid). — $C^6(Fe^2Fe^4\beta)N^6$. — Diese Verbindung bildet sich so oft ein Eisenoxydsalz mit einer Lösung von Kaliumeisencyanür vermischt wird; man darf sie nicht mit dem blauen Niederschlag verwechseln, welcher durch Vermischen von Kaliumeisencyanid mit einem Eisenoxydulsalz entsteht.

Um diesen Körper mit Vortheil zu bereiten, vermischt man 6 Th. schwefelsaures Eisenoxydul in 15 Th. Wasser aufgelöst, mit einer Lösung von 6 Th. Kaliumeisencyanür in derselben Menge Wasser und versetzt das Gemisch unter bestän-

(1) $1/60000$ Kupfer wird durch dieses Reagens in einer Flüssigkeit noch angezeigt.

digem Umrühren mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 24 Th. rauchender Salzsäure. Nach einigen Stunden giesst man eine klare Chlorkalklösung in kleinen Portionen in die Mischung. Der Niederschlag wird einige Stunden lang stehen gelassen, dann gewaschen und getrocknet. Um diesen Körper vollkommen rein zu erhalten thut man jedoch besser daran, ihn durch Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Kaliumeisencyanür darzustellen.

Es ist eine leichte, poröse, kupferglänzende Masse; sie ist geschmacklos und im Wasser, so wie auch in verdünnten Säuren unlöslich.

Erhitzt man das Berlinerblau an der Luft, so entzündet es sich durch Annähern eines glühenden Körpers, brennt wie Zunder fort und hinterlässt einen Rückstand von Eisenoxyd. Die Alkalien verwandeln es in Eisenoxydhydrat und in lösliche Ferrocyanüre.

Es wird durch rauchende Salpetersäure zersetzt, concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit ihm zu einer dicken, weissen, kleisterartigen Masse. Concentrirte Salzsäure verwandelt es in Eisenchlorid und in Doppelteisen-P.

Es zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an.

Doppelteisenkaliumdreifachzweidritteleisen-Polycyanür (Polycyanuretum biferroso-kalico-triferricum). — $C^6(Fe^2 KFe^3\beta)N^6$, — Vermischt man Kaliumeisencyanür mit einem Ueberschuss eines Eisenoxydsalzes, so enthält der gebildete blaue Niederschlag immer eine wandelbare Menge Kalium, wovon man ihn aber durch langes Auswaschen befreien kann. Das käufliche Berlinerblau enthält 2 bis 9 pCt. Kalium. Wendet man bei seiner Darstellung einen Ueberschuss von Polycyanür an, so fällt die Verbindung $C^6(Fe^2KFe^3\beta)N^6$ nieder; diese löst sich beim Auswaschen zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf, welche ohne Zersetzung zur Trockne eingedampft werden kann. Man erhält so eine glänzende, dunkelblaue Masse; diese Verbindung schlägt sich auch nieder, wenn man ihre wässrige Lösung mit fremden Salzen vermischt; der Niederschlag

löst sich in reinem Wasser auf, woraus ihn Alkohol wieder fällt.

397. *Dreifachzweidritteleisen-Polycyanür* (Polycyanuretum triferricum, Ferricyanwasserstoffsäure). — $C^6(Fe^3\beta H^3)N^6$. — Man erhält diese Säure durch Zersetzung von Bleieisencyanid durch Schwefelwasserstoff oder durch verdünnte Schwefelsäure. Sie bildet bräunliche, sehr unbeständige Krystalle.

Dreifachzweidritteleisendreifachkalium-Polycyanür. (Ferricyankalium, Kaliumeisencyanid). — $C^6(Fe^3\beta K^3)N^6$. — Man erhält dieses schöne Salz durch Einleiten von Chlorgas in eine verdünnte Lösung von Kaliumeisencyanür bis Eisenoxydsalze keinen Niederschlag mehr darin hervorbringen. Man concentrirt die Flüssigkeit und reinigt das erhaltene Produkt durch Umkrystallisiren ([1]). Die Mutterlauge enthält das gleichzeitig gebildete Chlorkalium in Auflösung:

$$C^6(Fe^2K^4)N^6 + Cl = KCl + C^6Fe^2K^3N^6.$$

Da aber Fe^2 gleich $Fe^3\beta$ ist, so ist es klar, dass das Produkt zu dem Typus Polycyanür gehört.

Es krystallisirt in geraden rhombischen Säulen von prächtig blutrother Farbe, welche wasserfrei und an der Luft unveränderlich sind. Seine wässrige Lösung fällt die Eisenoxydulsalze blau; in den Eisenoxydsalzen entsteht kein Niederschlag. Schwefelwasserstoff verwandelt es, unter Absatz von Schwefel und Bildung von normal-Cyanür, in Kaliumeisencyanür (L. Gmelin).

Dreifachzweidritteleisendreifacheisen-Polycyanür (Polycyanuretum triferrico-triferrosum, Eisenferricyanür, Berliner-

(1) Posselt empfiehlt die Lösung in der Wärme abzudampfen, und sie, so bald sie concentrirt genug ist um zu krystallisiren, zum Sieden zu bringen und einige Tropfen Aetzkali zuzusetzen, um die grüne Verbindung zu zerlegen und das Eisenoxyd zu fällen; man filtrirt dann die Lösung und lässt sie durch sehr langsames Erkalten krystallisiren. Bei dieser Operation muss ein Ueberschuss von Kali sorgfältig vermieden werden, weil das P. dadurch würde zersetzt werden.

blau). — $C^6(Fe^3\beta Fe^3)N^6$. — Es ist der durch ein Eisenoxydulsalz in einer Lösung von Ferricyankalium gebildete Niederschlag.

398. *Dreifachchrom-Polycyanür* ([1]) (Polycyanuretum trichromicum, Chromcyanwasserstoffsäure). — $C^6(Cr^3\beta H^3)N^6$. — Diese Säure bildet sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Chromcyansilber, welches man im Wasser vertheilt hat; man erhält es durch Verdunsten im luftleeren Raume in Krystallen.

Dreifachchromdreifachkalium-Polycyanür (Chromcyankalium). — $C^6(Cr^3\beta K^3)N^6$. — Lässt man ein mit Blausäure versetztes Gemisch von Kali und Chromoxydhydrat an der Luft stehen, so bilden sich Krystalle, welche die angegebene Zusammensetzung besitzen. Ihre Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd weiss, Eisenoxydulsalze ziegelroth; sie bringt keinen Niederschlag in salpetersauren Bleioxyd und in Eisenoxydsalzen hervor (Boeckmann).

399. *Dreifachplatin-Polycyanür* (Polycyanuretum triplatinosum, Platincyanwasserstoffsäure). — $C^6(Pt^3H^3)N^6$. — Man erhält es durch Zersetzen von Platincyanquecksilber, welches man im Wasser angerührt hat, durch Schwefelwasserstoff; man dampft die wässrige Flüssigkeit ab, behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Man erhält so schöne, goldgelbe, sternförmig gruppirte, kupferglänzende Nadeln, welche an der Luft zerfliessen und eine sehr saure Lösung liefern. Ueber 100° erwärmt zersetzen sie sich in Blausäure und Platincyanür (Doebereiner).

Dreifachplatindreifachkalium-Polycyanür (Platincyankalium). — $C^6(Pt^3K^3)N^6 + 5$ aq. — Die vortheilhafteste Methode, um diesen Körper zu bereiten, besteht darin, dass man Platinchlorür $PtCl$ (durch Erhitzen des Platinchlorids $PtCl^2$ dargestellt) in einer frisch bereiteten concentrirten Lösung von Cyankalium auflöst, so dass ein kleiner Ueberschuss von Pla-

(1) Dreifachzweidrittelchrom-P. Da bei Chrom und Kobalt keine Verwechslung statt finden kann, so habe ich in beiden Fällen die kürzeren Namen vorgezogen.

tinchlorür ungelöst bleibt. Man filtrirt die Flüssigkeit und dampft sie zum Krystallisiren ab (Knop):

$$6CKN + 3PtCl = 3KCl + C^6Pl^3K^3N^6.$$

Man kann diesen Körper auch durch schwaches Glühen eines Gemenges von gleichen Theilen Platinschwamm und trocknem Kaliumeisencyanür bereiten. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und zum Krystallisiren hingestellt; das Platinsalz schiesst aus der letzten Mutterlauge an (L. Gmelin).

Es bildet lange, rhombische Säulen mit 4 Endflächen. Die Krystalle sind gelb, im durchfallenden Lichte braun und werden durch Verwittern an trockener Luft undurchsichtig und rosenroth; sie enthalten 12,4 pCt. Krystallwasser, welches man erst bei einer Temperatur, bei welcher sie sich schon zersetzen, vollkommen austreiben kann.

Knop hat durch Einleiten von Chlorgas in das vorhergehende Salz ein anderes erhalten, dessen Zusammensetzung er durch ($C^{10}N^{10}K^4Pt^4$ + 5 aq.) ausdrückt, eine Formel, welche mir jedoch unrichtig zu seyn scheint.

Dreifachplatindreifachquecksilber-Polycyanür. Durch Behandeln der Lösung des vorgehenden Salzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, erhält man einen blauen Niederschlag, welcher durch Erhitzen im Wasser weiss wird, indem sich salpetersaures Quecksilberoxydul und Dreifachplatindreifachquecksilber-P. bilden.

400. Dreifachkobalt-Polycyanür (Polycyanuretum tricobalticum, Kobaltcyanwasserstoffsäure). — $C^6(Co\beta^3H^3)N^6$. — Krystallisirt in seidenartigen, zerfliesslichen, sauren Fäden (Zwenger).

Dreifachkobaltdreifachkalium-Polycyanür (Kobaltcyankalium). — $C^6(Co\beta^3K^3)N^6$. — Durch Abdampfen eines Gemisches von Kobaltoxyd oder von kohlensaurem Kobaltoxyd mit Kali, welches man mit Blausäure übersättigt hat, erhält man gelbrothe Krystalle, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt; sie sind dann farblos und besitzen dieselbe Kry-

stallform, wie Kaliumeisencyanid. Ihre Lösung trübt die Eisenoxydsalze nicht und fällt die Silbersalze weiss (L. Gmelin).

Geschlecht Paracyan $R^{-12}N^6$.

402. Dieses G. scheint sich durch Vereinigung mehrerer Atome Cyan zu bilden.

Normal-Paracyan. — C^6N^6? — Johnston gibt diesen Namen dem kohligen Rückstand, welchen man bei der Bereitung des Cyans (1te Fam.) erhält, derselbe Körper bildet sich durch Glühen des braunen Niederschlags, welcher in der wässrigen Lösung des Cyans nach und nach entsteht.

Er stellt ein dunkelbraunes, in Schwefelsäure lösliches Pulver dar. Salpetersäure löst ihn auf, indem sie ihn zersetzt und eine gelbe Lösung bildet, woraus sich ein gelbes Pulver absetzt (Johnstons Paracyansäure) ([1]).

(1) Man sehe für das Nähere Berzelius, Jahresbericht 1843. S. 81.

Bayerische Staatsbibliothek München

Sechste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechsten Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechsten Familie und anderer Familien.
Oleen R.	Kohlenwasserstoff.	?	Trockene Destillation der Hydroleinsäure (18te Fam.).
Benzilen R.	Kohlenwasserstoff.	Normal-Benzen nimmt Cl^6 auf und verwandelt sich in Sechsfachchlor-Benzilen.	?
Mesitylen $R-^4$.	Kohlenwasserstoff.	?	2 Aeq. Aceton (3te Fam.) scheiden $2H^2O$ aus.
Benzen $R-^6$.	Kohlenwasserstoff.	Die chlor- oder bromhaltigen Gattungen des G. Benzilen geben durch Einwirkung der Alkalien Gattungen des G. Benzen.	Benzoësäure (7te Fam.) scheidet CO^2 aus; Phtalinsäure (8te Fam.) scheidet $2CO^2$ aus, um normal-Benzen zu bilden.
Pteleol $R-^2O$.	?	?	Einwirkung von Kali auf Chlor-Pteleen (3te Fam.)
Valerol $R-^2O$.	?	?	Baldrianöl.
Phenat $R-^6O$.	Einbasisches Salz.	Normal-Anilin gibt durch Salpetersäure Dreifachnitro-Phenat.	Normal-Salicylat (7te Fam.) scheidet CO^2 aus und verwandelt sich in normal-Phenat.
Caproat RO^2.	Einbasisches Salz.	?	Ranzigwerden der Butter.
Butyralkohol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification des Alkohols (2te Fam.) durch Buttersäure (4te Fam.)
Pyrochinol $R-^6O^2$.	?	Einwirkung der reducirenden Körper auf normal-Chinoyl.	Trockene Destillation der Chinasäure.
Chinoyl (Anil). $R-^8O^2$.	Aldehyd?	Einwirkung der oxydirenden Körper auf verschiedene Gattungen d. GG. Pyrochinol, Phenat, Anilin u. s. w.	Destillation eines Gemisches von Chinasäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd.

Bayerische Staatsbibliothek München

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechsten Familie und anderer Familien.
Carbamilat RO^3.	Einbasisches gepaartes Salz.	?	Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf normal-Amylol (5te Fam.)
Gaïat $R-^4O^3$.	Einbasisches Salz.	?	Im Guajachharze.
Alkosuccinol $R-^4O^3$.	Einalkoholischer Aether.	?	Bernsteinäther (8te Fam.) scheidet C^2H^6O aus.
Adipat $R-^2O^4$.	Zweibasisches Salz.	?	Einwirkung von Salpetersäure auf fette Körper.
Oxalkohol $R-^2O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification des Alkohols durch Oxalsäure.
Succimethol $R-^2O^4$.	Doppeltakoholischer Aether.	?	Aetherification des Holzgeistes durch Bernsteinsäure.
Anilat $R-^8O^4$.	Zweibasisches Salz.	Einwirkung der Alkalien auf das G. Chinoyl.	?
Lactid $R-^4O^4$.	Anhydrid.	Normal-Lactat scheidet in der Hitze $2H^2O$ aus.	?
Comenat $R-^8O^5$.	Zweibasisches Salz.	?	Die Meconate (7te Fam.) scheiden unter dem Einfluss der Hitze CO^2 aus.
Mannit $R+^2O^6$.	?	?	Gährung des Zuckers, des Amylons u. s. w.
Lactat RO^6.	Zweibasisches Salz.	?	Gährung des Zuckers, des Amylons u s. w.
Tartrovinat $R-^2O^6$.	Einbasisches gepaartes Salz.	?	Paarung des Alkohols und der Weinsäure (4te Fam.)
Aconitat $R-^6O^6$.	Dreibasisches Salz.	Normal-Citrat scheidet in der Hitze H^2O aus.	Produkt der Vegetation.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechsten Familie und anderer Familien.
Citrat $R-^4O^7$.	Dreibas. Salz.	?	Produkt der Vegetation.
Mucat $R-^2O^8$.	Zweibasisches Salz.	?	Einwirkung der Salpetersäure auf Gummi, Milchzucker u. s. w.
Saccharat $R-^2O^8$.	Zweibasisches Salz.	Einwirkung der Salpetersäure auf Mannit.	Einwirkung der Salpetersäure auf Mannit.
Platinmesitat $RPtO^2$.	?	?	Einwirkung des Platinchlorids auf normal-Aceton (3te Fam.)
Sulfobenzidat $R-^6SO^3$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Paarung des normal-Benzens mit Schwefelsäure.	Einwirkung der Schwefelsäure auf normal-Sulfobenzid (12te Fam.)
Sulfophenat $R-^6SO^4$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Paarung des normal-Phenats mit Schwefelsäure.	?
Sulfomannitat $H+^2S^3O^{15}$.	Dreibasisches gepaartes Salz.	Paarung des Mannits.	?
Anilin $R-^5N$.	Alkaloïd, Amid.	Einwirkung des Ammoniaks auf normal-Phenat, des Schwefelwasserstoffs auf Nitro-Benzen.	Normal-Anthranilat (7te Fam.) scheidet unter dem Einfluss der Hitze CO^2 aus.
Azobenzid $R-^7N$.	?	Einwirkung des Kalis auf Nitro-B.	?
Anilam $R-^7NO^3$.	Amid, einbasisches Salz.	Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Vierfachchlor-Chinoyl.	?
Anilamid $R-^5N^2O^2$.	Amid.	Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Vierfachchlor-Chinoyl.	?
Euchronat $R-^{10}NO^4$.	Zweibasisches Salz. Amid.	?	Zersetzungsprodukt der Geschlechter Mellat und Paramid (4te Fam.)
Polycyanür $R-^6N^6$.	Mehrbasisches Salz.	?	Verbindung von 6 Aeq. Cyanür (1te Fam.
Paracyan $R-^{12}N^6$.	?	?	Verbindung mehrerer Aeq. Cyan.

Siebente Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebenten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebenten Familie und anderer Familien.
Pyrobutyren R.	Kohlenwasserstoff.	Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf normal-Butyron entsteht Chlor-Pyrobutyren.	?
Benzoënilen R.	Kohlenwasserstoff.	Durch Einwirkung von Chlor auf normal-Benzoen entsteht achtfachchlor-Benzoënilen.	?
Benzoen $R-^6$.	Kohlenwasserstoff.	?	Trockene Destillation des Toluiharzes.
Butyron RO.	Aceton.	?	2 Aeq. normal-Butyrat geben unter dem Einfluss der Hitze 1 Aeq. normal-Butyron und CO^2, H^2O.
Anisol $R-^6O$.	?	?	Anissäure (8te Fam.) scheidet CO^2 aus.
Benzoïlol $R-^8O$.	Aldehyd.	?	Einwirkung des Synaptases auf Amygdalin (20te Fam.) u. s. w,
Acetamylol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification des Kartoffelfuselöls durch Essigsäure.
Valeralkohol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification des Alkohols durch Valeriansäure.
Guajacil $R-^6O^2$,	?	?	Destillation des Guajachharzes.
Saligenin $R-^6O^2$.	?	?	Einwirkung des Synaptases auf Salicin (26te Fam.)

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebenten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebenten Familie und anderer Familien.
Salicylol $R-{}^{8}O^{2}$.	Aldehyd.	Einwirkung oxydirender Körper auf Saligenin.	Zersetzung des Salicins durch oxydirende Körper.
Benzoat $R-{}^{8}O^{2}$.	Einbasisches Salz.	Oxydation der GG. Benzoïlol, Benzidamid u. s. w.	Oxydation der GG. Cinnamol (9te Fam.) Cinnamat u. s. w.
Alizarin $R-{}^{10}O^{2}$.	?	?	Natürliches Produkt.
Pyromucyl $R-{}^{2}O^{3}$.	?	Normal-Pyromucalkohol verwandelt sich durch Aufnahme von Chlor in Vierfachchlor-Pyromucyl.	?
Pyromucalkohol $R-{}^{6}O^{3}$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification des Alkohols durch Brenzschleimsäure (5te Fam.)
Salicylat $R-{}^{8}O^{3}$.	Einbasisches Salz.	Das G. Salicylol nimmt O. auf.	Einwirkung von Kali auf Salicin (26te Fam.)
Pimelat—$R^{2}O^{4}$.	Zweibasisches Salz.	?	Einwirkung von Salpetersäure auf fette Körper.
Terebat $R-{}^{4}O^{4}$.	Einbasisches Salz.	?	Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl (10te Fam.)
Gallid $R-{}^{10}O^{4}$.	Anhydrid.	Normal-Gallat scheidet $H^{2}O$ aus.	?
Gallat $R-{}^{8}O^{5}$.	Zweibasisches Salz.	?	Zersetzung des Gerbstoff's (9te Fam.)
Chinat $R-{}^{2}O^{6}$.	Zweibasisches Salz.	?	Natürliches Produkt.
Meconat $R-{}^{10}O^{7}$.	Zweibasisches Salz.	?	Natürliches Produkt.
Sulfobenzoënat $R-{}^{6}SO^{3}$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Paarung des normal-Benzoens mit Schwefelsäure.	?

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebenten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebenten Familie und anderer Familien.
Sulfobenzoat $R-{}^{8}SO^{5}$.	Zweibasisches gepaartes Salz.	Paarung des normal-Benzoats mit Schwefelsäure.	?
Benzonitril $R-{}^{9}N$.	Amid.	Ammoniak-Benzoat scheidet $2H^{2}O$ aus; normal-Benzamid scheidet $H^{2}O$ aus.	?
Benzamid $R-{}^{7}NO$.	Amid.	Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlor-Benzoïlol entsteht HCl und normal-Benzamid.	Durch Einwirkung von Ammoniak auf normal-Benzalkohol (9te Fam.) ensteht Alkohol und Benzamid.
Salhydramid $R-{}^{7}NO$.	Amid.	Einwirkung des Ammoniaks auf normal-Salicylol.	Zersetzung des normal-Hydrosalamids (21te Fam.)
Anthranilat $R-{}^{7}NO^{2}$.	Einbasisches Salz.	?	Zersetzung des Indigs (8te Fam.) durch Kali.
Salicylamid $R-{}^{7}NO^{2}$.	Amid, einbasisches Salz.	?	Zersetzung des Salicyläthers (9te Fam.) durch Ammoniak.
Sinapolin $R-{}^{2}N^{2}O$.	Alkaloïd.	?	Entschwefelung des Senföls (4te Fam.) durch ein Alkali.

Geschlecht Pyrobutyren R. (1)

403. Kohlenwasserstoff. Homolog mit dem G. Pteleen (3te Fam.) und wahrscheinlich auch mit den GG. Aetheren (2te Fam.), Butyren (4te Fam.), Paramilen (5te Fam.) u. s. w.; isomer mit dem G. Benzoënilen (404); Produkt der Einwirkung der Chlorüre auf normal-Butyron (406).

Chlor-Pyrobutyren (Chlorbutyren). — $C^7(H^{13}Cl)$. — Destillirt man normal-Butyren mit Phosphorchlorid, so erhält man Chlor-P. in Form einer farblosen, leichten, im Wasser unlöslichen Flüssigkeit. Dieser Körper löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol auf; er siedet bei 116°; sein Geruch ist durchdringend. Seine Formel entspricht 2 Vol. Dampf (Chancel).

Geschlecht Benzoënilen R.

404. Kohlenwasserstoff, mit dem G. Benzilen homolog (367).

Achtfachchlor-Benzoënilen. — $C^7(H^6Cl^8)$. — Chlorgas wirkt selbst im zerstreuten Lichte mit Heftigkeit auf normal-Benzoen ein; es entweicht Salzsäure und man erhält zuletzt in ziemlich reichlicher Menge Krystalle von Achtfachchlor-B., welche man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt.

Die dicke Flüssigkeit, woraus sich die eben beschriebenen Krystalle abgesetzt hatten, wurde, nachdem man einen Strom von Chlorgas hindurchgeleitet hatte, der Analyse unterworfen, und gab die Verhältnisse $C^7(H^7Cl^5)$. Leitet man bei starkem zerstreutem Lichte Chlorgas in normal-Benzoen bis keine Salzsäure mehr entweicht, so erhält man ein farbloses, sehr dünn-

(1) Pelletier und Walter haben aus dem natürlichen Naphta einen Kohlenwasserstoff C^7H^{13} = 2 Vol., vielleicht eher C^7H^{14}, geschieden, welcher wahrscheinlich mit den GG. Aetheren, Butyren, Paramilen, Oleen u. s. w. homolog ist. Man sehe *Achte Familie* G. Naphten.

flüssiges Produkt, welches $C^7(H^6Cl^4)$ enthält (Deville). Diese beiden letzteren Verbindungen gehören also nicht mehr zu demselben Typus wie die Krystalle von Achtfachchlor-B.

Geschlecht Benzoen R^{-6}.

405. Kohlenwasserstoff; mit dem G. Benzen (369) homolog.

Unterwirft man Toluiharz $C^{18}H^{20}O^5$ oder $C^{36}H^{40}O^{10}$ der trocknen Destillation, so geht ein Gemisch von kohlensaurem Gas und von Kohlenoxyd, mit viel Benzoësäure und einer kleinen Menge Zimmtsäure über, nebst einem Oel, welches ein Gemisch von normal-Benzalkohol (Benzoëäther) und von normal-B. ist. Diese beiden Oele gehen zuletzt über und lassen sich wegen der grossen Differenz ihres Siedpunktes leicht trennen. Es bleibt viel Kohle in der Retorte (Deville).

Durch Fractionniren der Produkte, welche man bei der Destillation des zur Gasbeleuchtung dienenden Harzes gewinnt, haben Pelletier und Walter einen flüssigen Kohlenwasserstoff erhalten, welcher seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach, ganz mit Deville's (1) Produkt übereinstimmt.

(1) Glenard und Boudault (Comptes-rendus de l'Academie T. XIX. p. 505.) haben einen der Kohlenwasserstoffe, welche man bei der trockenen Destillation des Drachenblutes erhält, für einen neuen Körper angesehen; allein man erkennt in diesem Stoffe leicht die Substanz, welche schon von Pelletier und Walter und von Deville erhalten wurde. In einer früheren Mittheilung hatten sie seine Zusammensetzung durch eine andere Formel ausgedrückt, das Bd. I. S. 208 hierüber angeführte muss also berichtigt werden.

Wird Drachenblut erhitzt, so schmilzt es zuerst und liefert bis 210° nichts als Wasser, welches Lackmus röthet und eine kleine Menge Benzoësäure, so wie auch etwas Aceton enthält. Ueber dieser Temperatur zersetzt sich das Harz, indem es sich aufbläht. Es entbindet sich kohlensaures Gas, Kohlenoxyd, die Wasserbildung fährt fort, es zeigen sich dicke weisse Dämpfe und eine ölartige rothschwarze Flüssigkeit condensirt sich in der Vorlage. Diese

Das normal-B. bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Drachenblutes nebst mehreren anderen Körpern, unter welchen man besonders Kohlensäure, Kohlenoxyd, Benzoësäure und ein sauerstoffhaltiges Oel, welches Kali in Benzoat verwandelt, bemerkt (Glenard und Boudault).

Normal-Benzoen (Dracyl, Retinapht). — C^7H^8. — Um es rein zu erhalten destillirt man das Gemisch der beiden Oele, welche man bei der trockenen Destillation des Toluiharzes gewinnt. Was unter 180° übergeht wird einer neuen Destillation unterworfen, in welcher man 130 oder 140° nicht übersteigt; das Produkt wird mehrere Male über concentrirtem Kali rectificirt.

Das normal-Benzoen ist farblos, sehr dünnflüssig, im Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in Aether löslicher. Sein Geruch kommt dem des normal-Benzens ganz nahe (369). Sein spec. Gewicht ist 0,87; seine Dampfdichte ist durch Versuche gleich 3,260 (Deville; 3,23, Pelletier und Walter) gefunden worden. Es siedet nach meiner Bestimmung bei 114°.

Es löst sich in rauchender Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf, indem es sich mit ihr paart. Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in zwei aus demselben Geschlechte abgeleitete Gattungen. Chlorgas greift es heftig an; lässt man zugleich die Hitze einwirken, so erhält man chlorhaltige Gattungen des G. B.; wird hingegen die Flüssigkeit nicht destillirt, so erhält man Produkte, welche nicht mehr zu demselben Typus gehören.

Ein einziges Mal ist es Deville gelungen, das normal-Benzoen in Benzoësäure zu verwandeln, und zwar durch Destillation eines Gemisches von doppeltchromsaurem Kali und von Schwefelsäure.

Chlor-Benzoen (Chlorobenzoenas). — $C^7(^7HCl)$. — Die

Flüssigkeit ist ein Gemisch von Benzoësäure und von zwei Kohlenwasserstoffen, Dracyl und Draconyl, [man sehe G. Cinnamen (8te Fam.)] und von einer flüssigen Verbindung, welche durch Kochen mit Kali Benzoat liefert.

Flüssigkeit, welche bei der Destillation des durch Einwirkung von Chlorgas auf normal-B. zuerst gebildeten Produktes übergeht, ist farblos, sehr dünnflüssig und siedet unter 170° ohne sich zu zersetzen.

Doppeltchlor-Benzoen. — $C^7(H^6Cl^2)$. — Leitet man Chlorgas in kochendes Retinapht, indem man die Flüssigkeit mehrere Male cohobirt, so erhält man, nach Pelletier und Walter, eine ölartige, sehr schwere Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch, welche die angeführte Zusammensetzung zu besitzen scheint.

Sechsfachchlor-Benzoen. — $C^7(H^2Cl^6)$. — Erhitzt man die Krystalle von Achtfachchlor-Benzoënilen (404) in einem Strom von Chlorgas, so erhält man zuletzt eine kleine Menge seidenartiger und perlmutterglänzender Krystalle von Sechsfachchlor-B., während sich zugleich Salzsäure entbindet (Deville).

Nitro-Benzoen (Nitrobenzoenas, Nitrodracyl). — $C^7(H^7X)$. — Man erhält diesen Körper, wenn man in rauchende, sorgfältig abgekühlte Salpetersäure normal-B. einträgt, so lange sich dieses darin auflöst, und dann in die Mischung viel Wasser giesst, wodurch sich das Nitro-B. ausscheidet. Es ist eine Flüssigkeit, deren Geruch an den der bitteren Mandeln erinnert; ihr Geschmack ist süss, hintennach etwas bitter und stechend. Ihr spec. Gewicht ist 1,180 bei 16°,5; ihre Dampfdichte 4,95. Sie siedet bei 225°. Destillirt man sie mit weingeistigem Kali, so liefert sie ein röthliches Oel (Deville).

Doppeltnitro-Benzoen (Nitrobenzoenes). — $C^7(H^6X^2)$. — Prismatische Nadeln, welche bei 70° schmelzen. Sie sieden bei 300° indem sie sich färben (Deville).

Durch verlängerte Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Retinapht scheint eine Säure zu entstehen (Pelletier und Walter).

Geschlecht Butyron RO.

406. Aceton; mit dem G. Aceton der dritten Familie (266) homolog.

Normal-Butyron. — $C^7H^{14}O$. — Erhitzt man eine kleine Menge von reinem und wasserfreiem Calcium-Butyrat, so zersetzt es sich in kohlensauren Kalk und in kaum gefärbtes normal-B.

Im reinen Zustande ist dieser Körper farblos und wasserhell, von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und von brennendem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,83. Er siedet bei ungefähr 144°. Seine Dampfdichte ist gleich 4,0 = 2 Vol. gefunden worden. Bei starker Abkühlung durch ein Gemenge von fester Kohlensäure und von Aether, erstarrt er zu einer Krystallmasse (Chancel).

Er ist leichter als Wasser, in welchem er beinahe unlöslich ist; er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol auf. Er ist leicht entzündbar und brennt mit leuchtender Flamme.

Mit Chromsäure vermischt, entzündet er sich augenblicklich (1). Dampft man ihn an der Luft ab, so nimmt er viel Sauerstoff auf.

Vermischt man das normal-B. zu gleichen Theilen mit gewöhnlicher Salpetersäure, so sammelt es sich auf der Oberfläche zu einer stark gefärbten Schichte; bei mässigem Erwärmen erfolgt dann eine sehr heftige Reaktion unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen und Bildung eines ölartigen Körpers, der, seinem Geruche nach, mit Buttersäureäther Aehnlichkeit hat; Wasser scheidet aus dem Rückstand eine stickstoffhaltige ölartige Säure, schwerer als Wasser, welche Chancel Buttersalpetersäure (2) nennt. Durch Destillation mit Phosphor-

(1) Mit verdünnter Chromsäure würde man wahrscheinlich Buttersäure erhalten; wenigstens gibt Aceton unter diesen Umständen Essigsäure.

(2) Chancel stellt für dieson Körper die Formel $C^7H^{16}N^2O^7$ auf, nach welcher derselbe durch blosse Aufnahme der Bestandtheile der Salpetersäure aus Butyron entstehen würde, ($C^7H^{14}O + 2NHO^3$). Es ist bis jetzt kein Beispiel einer solchen Reaktion bekannt. Da mir das Nähere von Chancels Analysen unbekannt ist, so muss ich den Leser auf den Auszug seiner Abhandlung verweisen in *Comptes-rendus de l'Acad.* t. XVIII. p. 1023.

chlorid liefert das normal-Butyron Chlor-Pyrobutyren, eine homologe Verbindung des Chlor-Pteléen's (265).

Geschlecht Anisol R—^{6}O.

407. Zersetzungsprodukt der normal-Gattungen der GG. Anisat und Salimethol unter dem Einfluss des Aetzkalks oder Aetzbaryt's:

$$C^8H^8O^3 = CO^2 + C^7H^8O.$$

Normal-Anisol (Dracol). — C^7H^8O. — Destillirt man normal-Anisat mit einem Ueberschusse von Aetzbaryt, so geht eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit über, welche unter 150^0 siedet. Sie besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, ist im Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether löslich. Denselben Körper erhält man auch durch Destillation von normal-Salimethol (salicylsaures Methyloxyd) über kaustischem Baryt.

Mit Chlor, Brom oder Salpetersäure in Berührung gebracht, bildet das normal-A. zu demselben Geschlecht gehörende Gattungen. Rauchende Schwefelsäure löst es unter Wärmeentwicklung auf und nimmt eine hochrothe Färbung an. Durch Zusatz von Wasser scheiden sich aus dieser Mischung seidenartige Nadeln ab, während eine gepaarte Säure in Auflösung bleibt. Das normal-A. lässt sich unverändert über wasserfreier Phosphorsäure destilliren (Cahours).

Doppeltbrom-Anisol. — $C^7(H^6Br^2)O$. — Krystallisirt in grossen, sehr glänzenden Tafeln. Es schmilzt bei 54^0 und verflüchtigt sich bei einer hohen Temperatur ohne sich zu zersetzen.

Doppeltnitro-Anisol. — $C^7(H^6X^2)O$. — Rauchende Salpetersäure greift das normal-A. bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft an; Wasser scheidet aus dem Gemisch ein schweres Oel, welches bald zu einer dicken Masse von krystallinischem Aussehen gesteht. Nimmt man dieses Produkt durch kochenden Alkohol auf, so färbt sich dieser schön grün wie ein Chromsalz, und setzt beim Erkalten vollkommen farblose Nadeln von

Doppeltnitro-A. ab (Cahours.). — Die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf normal-A. enthalten noch zwei andere krystallisirte Körper, welche aus dem G. Phenat abzuleiten scheinen (Laurent).

Geschlecht Benzoïlol $R-^8O$.

408. Aldehyd, mit dem G. Cuminol (10te Fam.) homolog. Die Normalgattung entsteht durch Gährung des Amygdalins unter dem Einfluss des Synaptases (191); durch Einwirkung oxydirender Körper auf Cinnamate, Amygdalate u. s. w. Alle Gattungen des G. Benzoïlol verwandeln sich durch Einwirkung der Oxydationsmittel in Benzoate.

Normal-Benzoïlol (Benzoylwasserstoff, Bittermandelöl). — C^7H^6O. — Das flüchtige Oel, welches entsteht, wenn bittere Mandeln mit Wasser in Berührung kommen, ist kein reiner Stoff; es enthält immer Blausäure, und, im Falle es einige Zeit lang der Luft ausgesetzt war, noch ausserdem Benzoësäure. Um das normal-B. im reinen Zustande daraus zu scheiden, schüttelt man dieses Oel mit Kali und mit Eisenchlorid, und destillirt dann das Gemisch; um das Produkt zu reinigen rectificirt man es mehrere Male über gebranntem Kalk (Woehler und Liebig).

Das normal-B. ist ein farbloses Oel, welches das Licht stark bricht; sein Geschmack ist herb und aromatisch; sein Geruch ist von dem des rohen Oels kaum zu unterscheiden. Sein spec. Gewicht ist 1,043. Es entzündet sich leicht und brennt mit russender Flamme. Es siedet bei 180°.

Wenig Körper sind fähig so manchfaltige Umwandlungen zu erleiden, wie das normal-B. Es zieht den Sauerstoff der Luft, besonders wenn sie feucht ist, begierig an und verwandelt sich in Benzoësäure; mit Kali erhitzt entbindet es Wasserstoff und verwandelt sich in Benzoat. In weingeistigem Kali löst es sich auf und bei sorgfältig abgehaltenem Luftzutritt fällt Benzoat in Krystallschuppen nieder; durch Zusatz von Wasser löst sich dieses Salz auf und es scheidet sich ein Oel aus, welches noch nicht näher untersucht ist.

Salpetersäure verwandelt es nur schwer in Benzoësäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es ebenfalls auf; bei einer hohen Temperatur färbt sich die Säure roth, zuletzt schwarz und entbindet schwefligsaures Gas. Rauchende Schwefelsäure paart sich mit ihm; es bilden sich ebenfalls Krystalle, deren wahre Natur noch nicht ermittelt ist ([1]). Dieselben Krystalle entstehen auch durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf normal-B. Ammoniak greift es an, indem sich mehrere Verbindungen bilden, unter andern Hydrobenzamid (21te Fam.)

Das normal-B. besitzt eine grosse Tendenz Molecularumsetzungen zu erleiden und sich in polymere Körper mit neuen Eigenschaften zu verwandeln (89, 154).

Leitet man seinen Dampf über glühenden Bimsstein, so zersetzt es sich in Kohlenoxyd und in normal-Benzen (369) (Barreswill und Boudault);

$$C^7H^6O = CO + C^6O^6.$$

Chlor-Benzoïlol (Benzoylchlorür). — $C^7(H^5Cl)O$. — Leitet man Chlorgas in trocknes normal-Benzoïlol, so erhitzt sich dieser Körper bedeutend, und es entsteht ein Oel, dessen durchdringender Geruch dem des Meerrettigs ähnlich ist. Sein spec. Gewicht ist 1,196; sein Siedpunkt liegt sehr hoch. Durch Erhitzen mit einem Alkali verwandelt es sich in Chlorür und in Benzoat. Leitet man in wasserhaltiges Chlor-B. Chlorgas, so verwandelt es sich nach und nach in Benzoësäure. Ammoniakgas verwandelt das Chlor-B. in normal-Benzamid. Das

(1) Robiquet und Boutron-Charlard haben diesen Körper durch Einleiten von feuchtem Chlorgas in normal-B. erhalten; nach Laurent bildet er sich auch, wenn man dieses Oel durch rauchende Schwefelsäure behandelt. Er bildet sehr schöne prismatische Krystalle, die sich im Wasser nicht lösen, in Alkohol leicht löslich, in Aether schwer löslich sind. Weingeistiges Kali verwandelt ihn rasch in Benzoat. Es ist schmelzbar und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Liebig drückt seine Zusammensetzuug durch $C^{21}H^{18}O^4$ aus; aus den neuen Analysen von Laurent (*Revue scient.* T. XVI. p. 386) scheint sich die Formel $C^{28}H^{24}O^5$, welche aber die Bildung von Benzoat durch Kali nicht erklärt, zu ergeben.

Chlor-B. gibt ferner durch Destillation mit Sulfüren und Cyanüren eigenthümliche Verbindungen (Liebig und Woehler).

Das Chlor-B. entsteht auch durch Einwirkung des Chlors auf Benzomethol (8te Fam.) und normal-Benzalkohol (9te Fam.)

Brom-Benzoïlol (Benzoylbromür). — $C^7(H^5Br)O$. — Krystallinische Blätter, welche bei gelinder Wärme schmelzen und deren Geruch dem des Chlor-B. gleichkommt. Die Alkalien zersetzen es wie diesen letzteren Körper.

Jod-Benzoïlol (Benzoyljodür). — $C^7(H^5I)O$. Man erhält es durch Destillation des Chlor-B. mit Jodkalium; es stellt sehr schmelzbare Tafeln dar, welche sich leicht zersetzen.

409. *Schwefel-Benzoïlol* (Benzensulfür, Sulfobenzoylhydrür). — C^7H^6S. — Um diesen Körper darzustellen löst Laurent 1 Vol. normal-B. in 8 bis 10 Vol. Alkohol auf und versetzt diese Lösung nach und nach mit 1 Vol. Schwefelammonium. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung, indem sie einen weissen, pulverförmigen, amorphen Körper absetzt. Dieses Produkt ist in Wasser und in Alkohol unlöslich; es ertheilt den Fingern einen hartnäckig anhängenden Knoblauchgeruch. Uebergiesst man es mit Aether so wird es plötzlich flüssig und durchsichtig; durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol nimmt es seine feste Form wieder an. Bei 95° wird es weich. Bei der trocknen Destillation zersetzt es sich in CS^2, H^2S, normal-Stilben $C^{14}H^{12}$ und in Schwefel-Essal (Sulfessal) $C^{26}H^{18}S$. Man hat also:

$$8C^7H^6S = 2C^{14}H^{12} + C^{26}H^{18}S + CS^2 + 3H^2S.$$

Salzsäure entbindet aus Schwefel-B. etwas Schwefelwasserstoff. Salpetersäure zersetzt es in der Wärme in normal-B. oder Benzoësäure und in Schwefelsäure. Weingeistiges Kali greift es langsam an (Laurent).

Bei der Darstellung des vorhergehenden Körpers bilden sich oft einige andere, zugleich schwefel- und stickstoffhaltige Produkte, deren Zusammensetzung mir aber noch nicht richtig festgestellt zu seyn scheint ([1]).

(1) Man sehe *Ann. de Chim. et de Phys.* 3ième. Serie t. I. p. 291.

Geschlecht Acetamylol $R - O^2$.

410. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Formalkohol Acetalkohol, Butyralkohol, Acemethol u. s. w. homolog.

Normal-Acetamylol (Amylen-Acetat). — $C^7H^{14}O^2$. — Cahours bereitet diesen Aether durch Destillation eines Gemisches von 2 Th. essigsaurem Kali, 1 Th. Kartoffelfuselöl und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure. Er wascht das Destillat mit alkalischem Wasser, trocknet das Produkt über Chlorcalcium und destillirt endlich über Bleioxyd.

Es ist ein farbloser, sehr dünnflüssiger, ohne Zersetzung flüchtiger Körper, dessen Siedpunkt bei 125° liegt. Seine Dampfdichte ist gleich 4,458 gefunden worden. Er besitzt einen aromatischen Aethergeruch, welcher an den des gewöhnlichen Essigäthers erinnert; er ist leichter als Wasser und löst sich nicht darin auf. Bei Berührung mit weingeistigem Kali liefert er schnell Acetat und Kartoffelfuselöl.

Doppeltchlor-Acetamylol. — $C^7(H^{12}Cl^2)O^2$. — Leitet man einen Strom von Chlorgas in den vorhergehenden wohlgetrockneten Körper, so erhält man zuletzt ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Oel, von angenehmem Geruch. Es ist schwerer als Wasser, löst sich darin nicht auf, wohl aber in Alkohol und noch leichter in Aether. Durch Destillation zersetzt es sich vollständig.

Stellt man dieses Produkt in einer mit Chlorgas angefüllten Flasche ins Sonnenlicht, so verwandelt es sich zuletzt in kleine krystallinische Nadeln (Cahours).

Geschlecht Valeralkohol RO^2.

411. Einalkoholischer Aether; mit den GG. Formalkohol, Acetalkohol u. s. w. homolog; mit dem vorhergehenden G. isomer.

Normal-Valeralkohol (Valerianäther). — $C^7H^{14}O^2$. — Destillirt man ein Valerat mit einem Gemenge von Schwefelsäure und von Alkohol, so erhält man viel normal-V., welcher sich aus dem Destillat durch Zusatz von Wasser abscheidet. Dieser Aether besitzt ein spec. Gewicht von 0,894 bei 13°;

sein durchdringender Geruch erinnert an den der Früchte und des Baldrians; er siedet bei 133°,5; seine Dampfdichte ist durch Versuche gleich 4,558 gefunden worden (Otto und Grote).

Geschlecht Guajacil $R-^6O^2$.

412. Mit dem G. Saligenin isomer; Produkt der trocknen Destillation des Guajakharzes. (1)

Normal-Guajacil (Pyrogaïnsäure, Guajacilhydrür). — $C^7H^8O^2$. — Um diesen Körper darzustellen, wascht man das rohe Produkt der Destillation des Guajakharzes mit destillirtem Wasser, und unterwirft es einer neuen Destillation bei gelindem Feuer. Es geht zuerst ein leichtes Oel in die Vorlage und das normal-G. destillirt bei stärkerer Hitze über. Dieses Produkt ist äusserst schwer zu reinigen (Deville).

Das normal-G. ist farblos und im reinen Zustande an der Luft unveränderlich. Vermischt man es mit wässrigem Kali, so nimmt es nach und nach an der Luft verschiedene Färbungen an, von dem zartesten Rosenroth bis zum Dunkelgrünen (Deville). Sein spec. Gewicht ist 1,119 bei + 22°; seine Dampfdichte ist gleich 4,9 gefunden worden. Es siedet bei 210°. Es ist in Wasser schwer löslich und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Es brennt mit weisser, russender Flamme. Es löst Ammoniakgas kaum auf und zersetzt die kohlensauren Alkalien nicht (Sobrero). Es verbindet sich mit Salzbasen zu krystallisirbaren Salzen, welche

(1) Ich habe S. 8 die Produkte der trocknen Destillation des Guajakharzes schon angeführt. Der Körper, den ich *normal-Pyrogaïol* (*Gaïacen*, Deville) genannt habe, ist ein Zersetzungsprodukt einer eigenthümlichen Säure (Guajacinsäure, Thierry), welche in dem Guajakharze vorkommt und welche man durch Destillation daraus gewinnen kann. Diese Säure enthält $C^6H^8O^3$; man hat also:

$$C^6H^8O^3 = CO^2 + C^5H^8O.$$

Die Zusammensetzung, welche ich für das Guajacil, Sobrero's Pyrogaïnsäure annehme, ist durch Deville's neue Analysen festgestellt worden; man sieht demnach, dass ich Sobrero's Formel mit vollem Rechte in Zweifel gezogen hatte.

sich an feuchter Luft in einen schwarzen, Piria's Melansäure (S. 118) ähnlichen Körper verwandeln.

Seine weingeistige Lösung reducirt Gold- und Silbersalze. Die Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze werden dadurch zu Oxydulsalzen reducirt.

Salpetersäure greift es, selbst im verdünnten Zustande mit Heftigkeit an, und bildet bei gewöhnlicher Temperatur Oxalsäure; Chlor und Brom verwandeln es in zwei krystallisirbare Körper. Seine weingeistige Lösung wird durch Bleiessig gefällt (S. 8).

Vierfachchlor-Guajacil. — $C^7(H^4Cl^4)O^2$. — Krystallisirbare Säure, welche durch Einwirkung des Chlors auf normal-G. entsteht (Deville).

Vierfachbrom-Guajacil. — $C^7(H^4Br^4)O^2$. — Krystallisirbare Säure, welche durch Einwirkung von Brom auf normal-G. entsteht (Deville).

Geschlecht Saligenin $R^{-6}O^2$.

413. Mit dem G. Guajacil isomer; Zersetzungsprodukt des Salicins (26te Fam.)

Normal-Saligenin. — $C^7H^8O^2$. — Lässt man Salicin einige Stunden lang mit einer Lösung von Synaptas (199) stehen, so zerlegt es sich in Glucose und in Saligenin, indem es die Bestandtheile des Wassers aufnimmt. Man schüttelt das Gemenge mit Aether, giesst die ätherische Lösung ab und lässt sie freiwillig verdunsten; der Traubenzucker bleibt im Wasser aufgelöst.

Das normal-S. krystallisirt in breiten perlmutterglänzenden Tafeln. Eisenoxydsalze färben es schön indigblau. Verdünnte Säuren verwandeln es in Saliretin, ohne anderes Produkt; oxydirende Körper in normal-Salicylol $C^7H^6O^2$, Salpetersäure in Dreifachnitro-Phenat (Piria).

Lässt man normal-S. im Wasser kochen, so verwandelt es sich in einen anderen, noch nicht untersuchten Stoff.

Das Salicin ([1]) bindet $2H^2O$ um sich in 2 Aeq. Saligenin und in 1 Aeq. Traubenzucker zu zerlegen:

$$C^{26}H^{36}O^{14} + 2H^2O = 2C^7H^8O^2 + C^{12}H^{24}O^{12}.$$

Geschlecht Salicylol $R-^8O^2$.

414. Aldehyd, mit dem G. Benzoat isomer, wahrscheinlich mit dem G. Chinoyl (378) homolog. Dio Normal-Gattung entsteht durch Einwirkung oxydirender Körper auf Salicin, Saligenin u. s. w. Alle Gattungen dieses G. verwandeln sich durch Einwirkung oxydirender Körper in Salicylate oder in Phenate.

Normal-Salicylol (Salicylwasserstoff, salicylige Säure, spiroïlige Säure, Ulmariaöl). — $C^7H^6O^2$. — Die Blüthen von *Spiraea ulmaria* geben bei der Destillation ein flüchtiges Oel (Pagenstecher), welches ein Gemisch darstellt von normal-S., von einem Kohlenwasserstoff, der dieselbe Zusammensetzung besitzt wie Terpentinöl und von einer krystallinischen, kampherähnlichen Substanz (Ettling). Schüttelt man es mit Kali, so löst dieses das normal-S. auf, welches durch eine Säure aus dieser Lösung geschieden werden kann.

Man erhält es in grösserer Menge durch Destillation des Salicins mit einem Gemenge von Schwefelsäure und von doppeltchromsaurem Kali (Piria). Die besten Verhältnisse sind 3 Th. Salicin, 3 Th. doppeltchromsaures Kali, $4\frac{1}{2}$ Th. concentrirte Schwefelsäure und 36 Th. Wasser ([2]); man mengt das doppeltchromsaure Kali innig mit dem Salicin, giesst zwei Drittel des Wassers hinzu, rührt das Gemenge in der Retorte wohl um, und giesst dann auf einmal die mit dem letzten Drittel Wasser vermischte Schwefelsäure zu, worauf man wieder

(1) Die Formel, die ich für Salicin annehme erfordert Kohlenstoff 54,6, Wasserstoff 6,3; sie ist neulich durch Piria vorgeschlagen worden (*Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences* T. XVII. p. 186) und stimmt am besten mit den Analysen und mit den Reaktionen.

(2) Ein halbes Pfund Salicin liefert 2 Unzen normal-S. (Ettling).

umrührt. Nach und nach erfolgt eine schwache Reaktion, es beginnt eine langsame Gasentwicklung, welche eine halbe Stunde oder dreiviertel Stunde lang fortdauert, wenn eine Unze auf jeden Theil genommen wird; zu gleicher Zeit nimmt die Flüssigkeit eine smaragdgrüne Färbung an und erhitzt sich. Sobald diese Reaktion aufgehört hat, erwärmt man die Retorte gelinde (Ettling).

Die Bildung des normal-S. wird von einer Entwicklung von kohlensaurem Gas und von Kohlenoxyd begleitet.

Dieser Körper bildet sich auch in kleiner Menge, nebst vielen anderen Zersetzungsprodukten, bei der trockenen Destillation des Salicins (Gerhardt).

Das normal-S. stellt ein rothes Oel dar, dessen Färbung nach den Umständen mehr oder weniger dunkel ist; sein angenehmer aromatischer Geruch gleicht dem des Bittermandelöls. Eine einfache Destillation reicht hin, um es zu entfärben; an der Luft erscheint jedoch die Farbe wieder. Sein Geschmack ist herb und brennend.

Wasser löst es in ziemlich bedeutender Menge; die Lösung übt keine Wirkung auf Lackmus aus; sie färbt sich durch Eisenoxydsalze dunkelviolett. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen auf. Sein spec. Gewicht ist 1,173 bei 13°,5, seine Dampfdichte 4,276. Es siedet bei 196°,5 (Piria).

Es zersetzt die kohlensauren Alkalien selbst in der Kälte. Die ätzenden Alkalien lösen es auf, indem sie sich mit ihm verbinden. Mit einem Ueberschuss von Aetzkali erwärmt, verwandelt es sich in Salicylat unter Entwicklung von Wasserstoffgas:

$$C^7H^6O^2 + (KH)O = C^7(H^5K)O^3 + H^2.$$

Ammoniak verwandelt es in normal-Hydrosalamid (21te Fam.). Chlor, Brom und Salpetersäure verwandeln es in Gattungen, die aus demselben Geschlechte abgeleitet sind; durch verlängerte Einwirkung von Salpetersäure wird es in Dreifachnitro-Phenat verwandelt (6te Fam.) (Piria).

Kalium-Salicylol (Kalium-Salicylür, salicyligsaures Kali)

— $C^7(H^6K)O^2 + 2$ aq. — Vermischt man normal-S. mit einer concentrirten Lösung von Kali, so gesteht es zu einer gelben krystallinischen Masse, welche man in der Wärme in einer kleinen Menge absoluten Alkohols auflöst. Das Kalium-S. krystallisirt aus dieser Lösung in goldgelben, sehr regelmässigen quadratischen Tafeln. Seine wässrige Lösung fällt Blei-, Silber-, Baryt- und Quecksilbersalze. Im feuchten Zustande wird dieses Salz an der Luft nach und nach schwarz ([1]) (Piria).

Baryum-Salicylol (Baryum-Salicylür). — $C^7(H^5Ba)O^2 +$ aq. — Krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Kupfer-Salicylol. — $C^7(H^5Cu)O^2$. — Um es zu erhalten schüttelt man eine Lösung von normal-S. mit frischgefälltem Kupferoxydhydrat. Es ist ein grünes, sehr leichtes, im Wasser und im Alkohol unlösliches Pulver (Piria). Erhitzt man es auf 400° so liefert es normal-S., Kohlensäure, und einen indifferenten krystallisirbaren Körper, und es bleibt ein rothes Kupfersalz, woraus Schwefelwasserstoff in der Wärme einen sauren Körper ausscheidet, welcher in langen Nadeln krystallisirt (Ettling).

415. *Chlor-Salicylol* (Salicylchlorür, Spiroylchlorür, Chlorsalicylsäure). — $C^7(H^5Cl)O^2$. — Chlorgas wirkt äusserst heftig auf Normal-S.; man erhält als Produkt dieser Reaktion rectanguläre, perlmutterglänzende Tafeln. In Wasser und in Säuren ist dieser Körper unlöslich; er löst sich hingegen in Alkohol, Aether und in den feuerbeständigen Alkalien. Durch kochende Kalilauge wird er nicht zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt er und verflüchtigt sich grösstentheils (Piria).

Chlorbaryum-Salicylol. — $C^7(H^4ClBa)O^2$. — Das Chlor-S. verbindet sich direkt mit Alkalien und Metalloxyden. Die Chlor-Kalium-Verbindung krystallisirt in rothen Schuppen,

(1) Es bildet sich unter diesen Umständen Kalium-Acetat, nebst einer schwarzen, im Wasser unlöslichen Substanz, welche sich in Alkohol, Aether und in den Alkalien leicht löst: Piria nennt sie *Melansäure* $C^{10}H^8O^5$:

$$2C^7(H^5K)O^2 + 3H^2O + O^5 = C^{10}H^8O^5 + 2C^2(H^3K)O^2.$$

die zu strahlenförmigen Massen gruppirt sind. Man erhält das Chlorbaryum-S. durch doppelten Austausch mit der vorhergehenden Verbindung. Es ist ein gelbes krystallinisches Pulver (Piria).

Brom-Salicylol (Salicylbromür, Bromsalicylsäure). — $C^7(H^5Br)O^2$. — Krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln welche sich wie das Chlor-S. verhalten.

Jod-Salicylol. — Man erhält es durch Destillation des Chlor-Salicylols mit Jodkalium.

416. *Nitro-Salicylol* (Nitrosalicylid, Spiroylsäure). — $C^7(H^5X)Cl$. Um es darzustellen erwärmt man das normal-S. mit gewöhnlicher Salpetersäure. Es krystallisirt in gelben, durchsichtigen Säulen, welche sich im Wasser kaum lösen. Seine wässrige Lösung ertheilt den Eisenoxydsalzen eine kirschrothe Färbung; sie fällt Bleisalze gelb und Kupfersalze grün. Das Nitro-S. löst sich auch in Alkalien auf und bildet krystallisirbare Verbindungen, welche beim Erhitzen explodiren.

Geschlecht Benzoat $R-^8O^2$.

417. Einbasisches Salz mit dem G. Salicylol isomer; Oxydationsprodukt der GG. Benzoïlol, Hippurat, Cinnamat, Amygdalin u. s. w. Unter dem Einfluss der Hitze zerlegen sich die Benzoate in CO^2 und in Gattungen, welche aus dem G. Benzen (369) oder dem G. Benzon (13te Fam.) abgeleitet sind.

Normal-Benzoat (Benzoësäure). — $C^7H^6O^2$. — Dieser Körper kommt fertig gebildet in der Benzoë, dem Toluibalsam, dem Drachenblut und in anderen Harzen vor; man findet ihn auch in dem verfaulten Harn des Menschen und der Thiere (Liebig).

Man gewinnt ihn aus der Benzoë nach drei verschiedenen Methoden. Die erste besteht darin, dass man dieses Harz in einem Kessel erwärmt, über welchen man einen Hut aus Papier befestigt hat, in welchem sich die Benzoësäure sublimirt.

Nach einem anderen Verfahren kocht man die gepulverte Benzoë einige Stunden lang mit Kalkmilch, filtrirt die Flüssigkeit, concentrirt sie und fällt die Benzoësäure durch Salzsäure.

Das Produkt wird durch Sublimation gereinigt. Woehler hat folgende Methode vorgeschlagen: man löst die Benzoë in der Wärme in ihrem Volum concentrirtem Alkohol auf und versetzt die noch warme Flüssigkeit mit genug Salzsäure, um das Harz auszufällen; das Gemisch wird dann destillirt, und sobald die concentrirte Flüssigkeit nicht mehr übergeht, versetzt man sie mit Wasser und fährt fort zu destilliren. Die Benzoësäure geht in eine Aetherverbindung über, welche man durch Kali zersetzt; das Kalisalz wird zuletzt mit Salzsäure vermischt und liefert so reines normal-B. Das in der Retorte zurückbleibende Wasser setzt ebenfalls etwas Benzoësäure ab.

Das normal-B. (1) bildet sich ausserdem in mancherlei anderen Umständen. Durch Einwirkung der Luft auf Bittermandelöl, durch die des Wassers auf Chlor- oder Brom-Benzoïlol; durch die der Salpetersäure auf Hippursäure oder Zimmtsäure u. s. w. Es krystallisirt in biegsamen, farblosen, durchsichtigen und perlmutterglänzenden Nadeln oder Blättern. Im reinen Zustande ist es geruchlos; sein Geschmack ist herb und sauer. Es röthet Lackmus, schmilzt bei 120°, sublimirt sich bei 145° und siedet bei 239°. Seine Dampfdichte ist gleich 4,27 gefunden worden. Kochendes Wasser löst bei 100° $^1/_{12}$ seines Gewichtes davon auf, bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{200}$. Erwärmt man die Lösung, so geht die Benzoësäure mit den Wasserdämpfen über.

Schwefelsäure löst sie auf und Wasser fällt sie unverändert aus dieser Lösung; rauchende Schwefelsäure verwandelt sie in Benzoëschwefelsäure. Gewöhnliche Salpetersäure verändert sie beim Kochen kaum, aber rauchende Säure verwandelt sie in Nitro-B.

Chlorgas greift sie im Sonnenlichte an und liefert eine eigenthümliche Säure.

Leitet man sie über rothglühenden Bimsstein, so verwandelt es sich in normal-Benzen und in Kohlensäure; dieselbe

(1) Plantamour's *Kohlenbenzoësäure* scheint nur ein Gemisch von Benzoësäure und von Zimmtsäure zu seyn.

Zerlegung erfolgt bei der Destillation des normal-B. mit Aetzkalk oder Aetzbaryt:

$$C^7H^6O^2 = CO^2 + C^6H^6$$

Schmelzt man sie bei ungefähr 300° mit Kalihydrat, so entbindet sich Wasserstoffgas und es bildet sich ein Kalisalz, welches mit Eisenoxydsalzen eine violette Färbung hervorbringt und wahrscheinlich Salicylat ist.

Kalium-Benzoat. — $C^7(H^5K)O^2$. — Zerfliessliches Salz, im Alkohol beinahe unlöslich, im Wasser sehr löslich; das Kalium-Cinnamat löst sich hingegen leicht im Alkohol und weniger leicht im Wasser als Kalium-B. (Deville).

Calcium-Benzoat. — $C^7(H^5Ca)O^2 + 2$ aq. — Es krystallisirt in glänzenden Nadeln, die sich im Wasser lösen und an trockner Luft verwittern. Bei der trocknen Destillation liefert es kohlensauren Kalk, Kohlenoxydgas und ein flüssiges Gemenge von drei organischen Substanzen: normal-Benzon $C^{13}H^{10}O$, normal-Benzen C^6H^6, und normal-Naphtalen $C^{10}H^8$ (Peligot). Das Kohlenoxydgas und die beiden letzteren Körper sind wahrscheinlicher Weise nur Zersetzungsprodukte des Benzon's; man hat in der That:

$$2[C^7(H^5Ca)O^2] = CO^2,Ca^2O + C^{13}H^{10}O$$
$$3[C^{13}H^{10}O] = 3CO + C^6H^6 + 3C^{10}H^8.$$

Blei-Benzoat. — $C^7(H^5Pb)O^2 +$ aq. — Weisses Pulver, welches aus Essigsäure in Blättchen krystallisirt.

Kupfer-Benzoat. — $C^7H^5(Cu)O^2 + 2$ aq. — Kleine Krystalle, im Wasser ziemlich schwer löslich, im Alkohol unlöslich.

Silber-Benzoat. — $C^7(H^5Ag)O^2$. — Lange, glänzende, im Wasser schwer lösliche Blätter.

418. *Nitro-Benzoat* (Benzoësalpetersäure). — $C^7(H^5X)O^2$. — Das normal-Benzoat löst sich in einem Ueberschuss von Salpetersäure auf, indem es sich roth färbt und Stickoxydgas entbindet. Kocht man das Gemisch mehrere Stunden lang, so

nimmt die Gasbildung fortwährend ab, hört endlich auf, und die Färbung verschwindet. Die Lösung setzt beim Erkalten nach und nach Krystalle von Nitro-B. ab, welche man durch Umkrystallisiren reinigt (Mulder).

Derselbe Körper entsteht auch durch verlängerte Einwirkung der Salpetersäure auf normal-Cinnamat ([1]) oder normal-Cinnamol (Plantamour, Marchand).

Die Krystalle lösen sich leicht in kochendem Wasser auf. Sie schmelzen im Wasser unter 100°. Alkohol und Aether lösen sie ebenfalls auf. Alle diese Lösungen reagiren entschieden sauer.

Die trocknen Krystalle schmelzen bei 127°, sublimiren sich aber schon bei 110° ohne Veränderung, wenn sie vollkommen rein sind. Salpetersäure und Salzsäure verändern sie beim Kochen nicht.

Die Metall-Nitro-B. explodiren in der Hitze und entwickeln Nitro-Benzen (369):

$$C^7(X^5X)O^2 = CO^2 + C^6(X^5X).$$

Nitrocalcium-Benzoat (benzoësalpetersaurer Kalk). — $C^7(H^4CaX)O^2 + aq.$ — Weisse, glänzende Krystalle, welche bei 130°, 9 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser entbinden (Mulder).

Nitrobaryum-Benzoat. — $C^7(H^4BaX)O^2 + 2\ aq.$ — Glänzende Krystalle, welche 13 pCt. = 2 Aeq. Wasser enthalten (Mulder).

Nitrosilber-Benzoat. — $C^7(H^4AgX)O^2$. — Perlmutterglänzende, schwerlösliche, wasserfreie Blätter, welche bei 250° unter Bildung von Nitro-Benzen explodiren. Man erhält eine grosse Menge dieses Produktes, wenn man das Salz in einer Retorte bei gelinder Wärme zersetzt (Mulder).

(1) Plantamour hatte den Körper, der sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtsäure bildet, für eine neue Säure angesehn (*Ann. der Pharm.* Bd. XXIX. S. 349); er hat aber versäumt, den Stickstoff darin zu suchen. Seine Verbrennungen geben Kohlenstoff und Wasserstoff genau im Verhältniss der Benzoësalpetersäure.

Geschlecht Alizarin $R-^{10}O^{2}$.

419. *Normal-Alizarin* (1). — $C^7H^4O^2$? — Dieser Körper scheint den Farbstoff des Krapps auszumachen. Man hat mehrere Methoden für seine Darstellung vorgeschlagen. Nach Zennek wird Krapppulver entweder direkt oder nach vorhergegangener Behandlung mit kaltem Wasser und mit Schwefelsäure durch Aether ausgezogen, der Aether durch Verdunsten verjagt und der Rückstand sublimirt. Man erhält dann glänzende, rothgelbe Nadeln, welche sich in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether leichter lösen, und deren Lösung schwach sauer reagirt. Sie lösen sich auch in Alkalien mit violetter oder blauer Farbe auf; diese Lösungen werden durch Säuren gefällt; die Niederschläge lösen sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe auf. Ihre wässrige Lösung gibt mit Alaun und mit Kali einen rosenrothen Lack.

Die chemischen Eigenschaften des Alizarins sind noch nicht gehörig ermittelt.

Geschlecht Pyromucyl $R-^{2}O^{3}$.

420. *Vierfachchlor-Pyromucyl* (Chlor-Brenzschleimsäureäther). — $C^7(H^8Cl^4)O^3$. — Normal-Pyromucalkohol schmilzt in trocknem Chlorgas unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und wenn beide Körper trocken sind, entbindet sich keine Salzsäure. Man erhält zuletzt eine vollkommen durchsichtige, dicke Flüssigkeit von angenehmem, durchdringendem Geruch und von bitterem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 1,496 bei 19°,5, Sie lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether; an feuchter Luft verändert sie sich; kochende Kalilauge entbindet Alkoholdämpfe daraus ohne dass sich Pyromucat bildet (Malaguti) (83).

(1) Robiquet hat im Alizarin gefunden: Kohlenstoff 69,7 (neues Atomg.), Wasserstoff 3,7; meine Formel erfordert: Kohlenstoff 70,0, Wasserstoff 3,4. Sie muss übrigens durch neue Analysen bestätigt werden. (Robiquet hatte die Formel $C^{37}H^{24}O^{10}$ aufgestellt).

Geschlecht Pyromucalkohol $R-{}^{6}O^{3}$.

421. Einalkoholischer Aether.

Normal-Pyromucalkohol (Brenzschleimsäureäther). — $C^7H^8O^3$. — Um diesen Aether darzustellen vermischt man 10 Th. Brenzschleimsäure, 20 Th. Alkohol von 0,814 und 5 Th. Salzsäure, destillirt die Hälfte ab und cohobirt 4 bis 5 mal. Nach der letzten Cohobation destillirt man bis das übergehende Produkt anfängt sich zu färben, giesst dann Wasser zu dem Destillat, wodurch sich eine ölartige Substanz abscheidet, welche bald zu Krystallen gesteht. Man reinigt diese durch eine neue Destillation (Malaguti).

Das normal-P. krystallisirt in Säulen mit sechs-, acht- oder vierseitiger Basis; es ist farblos und fett anzufühlen, von starkem Geruch und von herbem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,297 bei 20°. Es schmilzt bei 34°, siedet zwischen 208° und 210° und liefert Dämpfe, deren spec. Gewicht 4,859 ist. Es zersetzt sich nach und nach. Kali und Säuren zersetzen es wie die anderen Aetherarten. Kalk- und Barytwasser bringen in seiner alkoholischen Lösung einen Niederschlag hervor, welcher durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser verschwindet. Chlorgas verbindet sich direkt mit diesem Körper (Malaguti).

Geschlecht Salycylàt $R-{}^{8}O^{3}$.

422. Einbasisches Salz, Oxydationsprodukt des G. Salicylol; es liefert bei der trockenen Destillation unter Verlust von Kohlensäure aus dem G. Phenat (6te Fam.) abgeleitete Körper.

$$C^7H^6O^3 = CO^2 + C^6H^6O.$$

Normal-Salicylat (Salicylsäure oder Ueberspiroylsäure). — $C^7H^6O^3$. — Man erwärmt normal-Salicylol mit einem Ueberschuss von Kali so lange Wasserstoffgas entweicht, löst dann das Produkt im Wasser auf und fällt es durch Salzsäure. Das normal-S. fällt dann in krystallinischen Schuppen nieder, welche

man durch neue Krystallisationen aus kochendem Wasser reinigt (Piria.)

Handelt es sich darum, diese Säure im Grossen darzustellen, so thut man besser daran, das Salicin anzuwenden. Man schmilzt Kali in einem silbernen Kessel und gibt das Salicin in kleinen Portionen zu, indem man das Gemenge beständig umrührt. Die Masse entbindet dann viel Wasserstoffgas und bläht sich auf; man darf nicht zu starkes Feuer geben, und es muss immer ein Ueberschuss von Kali vorhanden seyn, sonst bildet sich ein Harz und man verliert viel Substanz. Die Masse wird dann im Wasser aufgelöst und die Lösung durch Salzsäure gefällt (Gerhardt).

Schmelzt man Indig mit Kali und destillirt dann die Masse mit Schwefelsäure, so zeigt die übergehende Flüssigkeit die Reaktionen des normal-S., welches sich manchmal in Krystallen in der Retorte ansetzt (Cahours).

Das normal-S. ist eine im kalten Wasser schwerlösliche Säure; in heissem Wasser löst sie sich besser, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Sie röthet Lackmus und zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen; sie sublimirt sich ohne Veränderung (Piria).

Destillirt man die unreine Säure rasch oder nachdem man sie zuvor mit Kalk vermischt hat, so zersetzt sie sich in normal-Phenat und in Kohlensäure (372). Ihre wässrige Lösung färbt sich durch Zusatz eines Eisenoxydsalzes schwarz (Gerhardt.)

Brom verwandelt sie in der Kälte in Brom-S., rauchende Salpetersäure in Nitro-S. (Gerhardt). Beim fortgesetzten Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt sie sich zuletzt in Dreifachnitro-Phenat (Piria).

Silber-Salicylat. — $C^7(H^5Ag)O^3$. — Weisses, unlösliches Pulver.

Brom-Salicylat (Bromsalicylsäure). — $C^7(H^5Br)O^3$. — Brom greift das normal-S. an und gibt eine harzähnliche Masse, welche, in kochendem Wasser aufgelöst, ein weisses, krystallinisches, in Alkohol sehr lösliches Pulver absetzt. Aus seiner

weingeistigen Lösung krystallisirt dieser Körper in ziemlich grossen Krystallen. In Wasser ist er sehr schwer löslich (Gerhardt).

Nitro-Salicylat (Salicylsalpetersäure, Indigsäure, Anilsäure). — $C^7(H^5X)O^3 + aq$. — Behandelt man normal-S. mit rauchender Salpetersäure, so erfolgt eine äusserst heftige Reaktion und das normal-S. verwandelt sich in eine rothe, harzähnliche Masse. Man wascht diese zuerst mit Wasser ab um einen Ueberschuss von Salpetersäure zu entfernen und löst sie dann in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten in feinen gelblichen Nadeln krystallisirt (Gerhardt).

Man erhält ebenfalls Nitro-S. durch Zusatz von reinem blauen Indig in ein kochendes Gemenge von 1 Th. Salpetersäure und 10 bis 15 Th. Wasser. Das Nitro-S. scheidet sich beim Erkalten ab, muss aber durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Um es vollkommen rein zu erhalten, ist es nothwendig die erhaltenen Krystalle in ein Bleisalz zu verwandeln und dieses durch Schwefelsäure zu zersetzen (Buff).

Es krystallisirt in gelben Nadeln, schmilzt leicht und gibt beim Erkalten eine krystallinische, aus sechsseitigen Tafeln bestehende Masse; es röthet Lackmus und sublimirt sich bei gelinder Wärme. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, aber kochendes Wasser löst es leicht (Buff). Es krystallisirt mit 1 Aeq. Wasser, welches beim Trocknen weggeht (Marchand).

Seine Lösung färbt sich durch Eisenoxydsalze blutroth. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Dreifachnitro-Phenat.

Nitroammoniak-Salicylat (indigsaures oder anilsaures Ammoniak). — $C^7(H^5X)O^3,NH^3$. — Man erhält dieses schöne Salz durch Uebersättigen des Nitro-S. durch Ammoniak, beim Erkalten oder durch freiwilliges Verdunsten der heissgesättigten Lösung. Es krystallisirt dann in schönen, gold- oder pomeranzengelben Nadeln (Dumas).

Nitrokalium-Salicylat. — $C^7(H^4KX)O^3$. — Seideglän-

zende, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle (Marchand).

Nitrobaryum-Salicylat. — $C^7(H^4BaX)O^3 + 3$ aq. — Glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche, im Alkohol unlösliche Nadeln, welche bei 200°, 12,7 pCt. Krystallwasser verlieren (Marchand).

Nitrosilber-Salicylat. — $C^7(H^4AgX)O^3$. — Man erhält es leicht durch Zersetzen des Nitroammoniak-S. durch salpetersaures Silberoxyd; der in kochendem Wasser aufgelöste Niederschlag krystallisirt leicht in strohgelben Nadeln (Dumas, Marchand).

Nitroblei-Salicylat. — $C^7(H^4PbX)O^3$. — Krystallinischer, in heissem Wasser leicht löslicher Niederschlag. Es scheinen auch zwei überbasische Salze zu existiren.

Geschlecht Pimelat $R^{-2}O^4$.

423. Zweibasisches Salz; mit den GG. Oxalat (2te Fam.) Succinat (4te Fam.), Adipat (6te Fam.), Suberat (8te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Pimelat (Pimelinsäure). — $C^7H^{12}O^4$. — Diese Säure ist von Laurent in der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure erhaltenen Mutterlauge entdeckt worden. Man erhält sie auch mit Wachs, Wallrath und andern fetten Körpern. Sacc hat sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Leinöl erhalten.

Es sind weisse Körner, von der Grösse eines Stecknadelkopfes, welche unter der Loupe als ein undeutliches Gehäufe von Krystallen erscheinen. Diese Säure ist geruchlos und besitzt einen sauren Geschmack. Sie schmilzt bei 114° (nach Bromeis bei 134°), und siedet bei einer höheren Temperatur (1). Sie ist in kochendem Wasser leicht löslich; bei 18° löst sich 1 Th. davon in 35 Th. Wasser. Alkohol, Aether und Schwefelsäure lösen sie in der Wärme leicht auf (Laurent).

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entbindet sie Wasserstoff

(1) Wahrscheinlich unter Bildung eines Anhydrides.

ohne sich zu schwärzen; Mineralsäuren scheiden aus dem Rückstande einen Körper, welcher alle Eigenschaften der Valeriansäure darbietet (Gerhardt).

Doppeltammoniak-Pimelat. Mit den Lösungen der folgenden Salze gibt dieser Körper keinen Niederschlag: Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlormangan, Chlorzink; er fällt hingegen Eisenchlorid hellroth, schwefelsaures Kupferoxyd grün, salpetersaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid weiss.

Doppeltsilber-Pimelat. — $C^7(H^{10}Ag^2)O^4$. — Weisser, im Wasser unlöslicher Niederschlag.

Geschlecht Oxalamylat $R\text{–}^2O^4$.

424. Gepaartes einbasisches Salz mit dem G. Oxalovinat (312) homolog, mit dem G. Pimelat isomer.

Die O. zersetzen sich beim Sieden in normal-Amylol (345) und in Oxalate:

$$C^7H^{12}O^4 + H^2O = C^5H^{12}O + C^2H^2O^4.$$

Calcium-Oxalamylat. — $C^7(H^{11}Ca)O^4$ + aq. — Behandelt man normal-Amylol durch einen ziemlich grossen Ueberschuss von krystallisirter Oxalsäure, und erwärmt das Gemenge, so erhält man in dem unteren Theile des Gefässes eine wässrige, heissgesättigte Lösung von Oxalsäure, und eine ölartige stark nach Wanzen riechende Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle von Oxalsäure absetzt. Wird diese Flüssigkeit durch kohlensauren Kalk gesättigt, so liefert sie Calcium-O., welches sich in der Hitze besser auflöst als in der Kälte, und beim Erkalten in schönen krystallinischen Schuppen sich absetzt. Es ist sehr unbeständig; versucht man das Wasser durch einen Strom von trockener Luft bei 100° zu bestimmen, so zersetzt es sich in normal-Amylol und in Oxalat. Es enthält 1 Aeq. Krystallwasser.

Die Lösung dieser Salze kann dazu dienen andere O. darzustellen (Balard).

Kalium-Oxalamylat. Schöne perlmutterglänzende Blätter,

welche man durch Fällen des vorhergehenden Salzes mit kohlensaurem Kali erhält.

Silber-Oxalamylat. — $C^7(H^{11}Ag)O^4$. — Perlmutterglänzende, wasserfreie Blätter, welche sich im Wasser leicht lösen und fett anzufühlen sind. Dieser Körper verändert sich nach und nach, selbst im trocknen Zustande, besonders am Lichte.

Geschlecht Terebat $R^{-4}O^4$.

425. Einbasisches Salz. Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl (10te Fam. G. Campher).

Salpetersäure wirkt nicht immer auf gleiche Weise auf Terpenthinöl ein; die Produkte sind verschieden, je nach der Concentration der Säure, oder je nachdem dieselbe in unzureichender Menge oder im Ueberschusse angewandt wird. Man erhält ein oder zwei stickstoffhaltige Harze, normal-Oxalat und manchmal Ammoniak-Oxalat (Rabourdin) und die ammoniakalische Mutterlauge enthält eine andere Säure, deren Beschreibung folgt.

Normal-Terebat (Terpenthinsäure). — $C^7H^{10}O^4$. — Lässt man das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpenthinöl ruhig stehen, nachdem man es bis zur Sirupdicke concentrirt hat, so findet man nach einigen Wochen in der Flüssigkeit kleine regelmässige Krystalle, welche man leicht durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Ausbreiten über Filtrirpapier reinigen kann. Diese Krystalle sind ziemlich regelmässig; ihre Seitenflächen sind sehr glänzend; betrachtet man sie unter der Loupe, so findet man sie aus kleinen vierseitigen Säulen mit schiefer Endfläche zusammengesetzt (Bromeis).

Dieser Körper schmilzt schwer; beim Erhitzen raucht er ein wenig, sublimirt sich nicht und zersetzt sich, indem er sich etwas aufbläht. Er fällt Bleiessig nicht; seine Verbindung mit Ammoniak fällt ebenfalls weder Chlorcalcium, noch essigsaures Bleioxyd, noch salpetersaures Silberoxyd (Bromeis).

Rabourdin schreibt diesem Körper (Terebilsäure) dieselbe Zusammensetzung, aber etwas verschiedene Eigenschaften zu.

Nach ihm ist diese Säure in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser viel löslicher und setzt sich daraus, beim Erkalten, in sehr kleinen, blumenkohlartigen Krystallen ab. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht auf und hinterlassen sie bei freiwilligem Verdunsten in geraden Säulen mit rectangulärer Basis oder in keilförmigen Octaëdern. Ihr Geschmack ist entschieden sauer und ohne Nachgeschmack. Unterwirft man sie der trockenen Destillation, so schmilzt sie gegen 200°, ohne am Gewicht etwas zu verlieren und geräth dann bald ins Sieden; es entbindet sich kohlensaures Gas und es geht eine farblose Flüssigkeit über, $C^6H^{10}O^2$ (Pyroterebilsäure) (1) ohne dass ein Rückstand übrig bleibt:

$$C^7H^{10}O^4 = CO^2 + C^6H^{10}O^2.$$

Salpetersäure greift das normal-T. selbst in der Siedhitze nicht an (Rabourdin).

Silber-Terebat. — $C^7(H^9Ag)O^4$. — Man erhält dieses Salz durch Zersetzung des Ammoniak-T. durch einen kleinen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd. Wird die neutrale Lösung abgedampft, so bilden sich darin bei langsamem Erkalten schöne, seideglänzende Krystalle von Silber-T.

Blei-Terebat (terebilsaures Bleioxyd). — $C^7(H^9Pb)O^4$. — Sättigt man eine wässrige Lösung von normal-T. durch Bleioxyd und dampft die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ab, so erhält man eine Krystallkruste. Dieses Salz ist weiss und im Wasser sehr leicht löslich; es vermag eine ziemlich beträchtliche Menge Bleioxyd aufzulösen, um ein überbasisches Salz zu bilden (Rabourdin).

Die terpenthinsauren Alkalien und Erden sind sehr löslich und krystallisiren schwer.

Geschlecht Gallid $R-^{10}O^4$.

426. Anhydrid.

Normal-Gallid. — $C^7H^4O^4$. — Robiquet hat diesen Körper durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf

(1) Man sehe in den Zusätzen G. Pyroterebilat.

normal-Gallat erhalten. Man erwärmt das Gemenge auf 140° bis es eine carmoisinrothe Farbe annimmt, lässt es dann erkalten und giesst das Produkt in kaltes Wasser. Es bildet sich dann ein braunrother, krystallinischer Niederschlag; diese Krystalle verlieren bei 120° 10,5 pCt. von ihrem Gewicht. Ueber freiem Feuer verkohlen sie sich und überziehen sich zugleich mit kleinen zinnoberrothen Säulen.

Das normal-G. ist im Wasser sehr schwer löslich; siedendes Wasser löst nur 0,0003 von seinem Gewichte davon auf. Es löst sich in Kali und liefert eine neutrale Flüssigkeit (Robiquet).

Bei der Bildung der Gallussäure durch eine Galläpfelinfusion bemerkt man gewöhnlich eine gleichzeitige Ausscheidung eines grauen Pulvers, welchem Chevreul den Namen *Ellagsäure* gegeben hat. Dieser Körper löst sich in Aetzkali auf und liefert perlmutterglänzende Schuppen, die sich in reinem Wasser nicht lösen, aber in einem Ueberschusse von Aetzkali löslich sind; behandelt man diese Verbindung durch eine Mineralsäure, so scheidet sich die Ellagsäure in Form eines geschmacklosen, bräunlichen Pulvers aus, welches nach Pelouze dieselbe Zusammensetzung besitzen soll, wie die Krystalle, in welche sich die Gallussäure durch Einwirkung von Schwefelsäure verwandelt.

Geschlecht Gallat $R^{-8}O^5$.

427. Zweibasisches Salz; Zersetzungsprodukt des Gerbstoffs (9te Fam.); befindet sich in den Mangokörnern fertig gebildet (1).

Normal-Gallat (Gallussäure). — $C^7H^6O^5 + aq.$ — Lässt man eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Gerbstoff an der Luft stehen, so verliert sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit und setzt einen graulichen, krystallinischen Stoff ab, welcher dem grössten Theile nach aus Gallussäure besteht. Um sich diese Säure im Zustande der Reinheit zu verschaffen,

(1) Nach Avequin liefert 1 Pfund Mangokörner durch blosses Einweichen in Wasser 2 Unzen 2 Loth Gallussäure.

genügt es, die kochende Lösung dieses Salzes durch etwas Thierkohle zu entfärben. Die Umwandlung des Gerbstoffs in Gallussäure wird durch eine Temperatur von 25 bis 30° bedeutend gefördert (Braconnot, Pelouze). Der Contact mit Sauerstoff ist zu dieser Umwandlung nicht erforderlich (Robiquet); die blose Berührung mit einem Fermente reicht hin, um sie zu bewirken. Dieses Ferment kann ein in den Galläpfeln fertig gebildeter Stoff, oder Bierhefe, oder faulendes Fleisch, oder irgend ein anderer verwesender Körper seyn (Larocque). Es entweicht kein Gas während dieser Metamorphose ([1]).

Das normal-Gallat krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln von schwach saurem, etwas metallischem Geschmack, welche sich in 100 Th. kalten Wassers auflösen. Bei 100° verlieren die Krystalle 9,5 Th. Wasser. In Alkohol lösen sie sich besser; Aether löst sie ebenfalls, allein in kleinerer Menge (Braconnat, Pelouze).

Die Gallussäure trübt weder einen Aufguss von Leim noch die Lösungen der Alkaloïde. Sie bildet mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser weisse Niederschläge, welche sich in einem Ueberschusse von Säure auflösen und in prismatischen, seideglänzenden und an der Luft unveränderlichen Nadeln krystallisiren.

Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze dunkelblau gefärbt; beim Sieden entfärbt sich das Gemisch unter Bildung von kohlensaurem Gas und einem Eisenoxydulsalz.

Beim Ausschluss der Luft lässt sich die Lösung des normal-G. unverändert aufbewahren; allein bei Berührung mit Sauerstoff setzt sie nach und nach einen schwarzen Niederschlag ab, indem sich kohlensaures Gas entwickelt; die Umwandlung erfolgt unter dem Einfluss eines Alkali's oder einer Mineralsäure noch viel rascher.

Sie reducirt Gold- und Silbersalze. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das normal-G. in normal-Gallid (425):

$$C^7H^6O^5 = H^2O + C^7H^4O^4.$$

(1) Man sehe die Versuche von Robiquet (*Ann. de Chim. et de Phys.* t. LXIV. p. 385.) — Nach Pelouze entwickelt sich kohlensaures Gas, man sehe weiter unten 9te Fam. G. Tannat.

Erhitzt man das normal-G. in einer Chlorcalciumlösung, so löst es sich darin auf und entwickelt bald kohlensaures Gas, bei 120° setzt sich ein gelbes, sauer reagirendes Pulver aus der Flüssigkeit ab, welches nach einiger Zeit auf Papier schwarze Flecken hervorbringt (Robiquet).

Ich habe (308) schon von der Einwirkung der Hitze auf normal-G. und insbesondere von der Pyrogallussäure gesprochen ([1]).

Ammoniak-Gallat (saures gallussaures Ammoniak). — $C^7H^6O^5,NH^3$. — Kurze, in kaltem Wasser schwer lösliche, in kochendem leicht lösliche Säulen, welche man erhält, wenn man Gallussäure zur Hälfte durch Ammoniak sättigt und die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Bei 100° verliert dieses Salz kein Wasser (Otto).

Doppeltblei-Gallat (einbasisches gallussaures Bleioxyd, Liebig). — $C^7(H^4Pb^2)O^5$. — Versetzt man eine wässrige und heisse Lösung von normal-G. mit essigsaurem Bleioxyd, so dass jene im Ueberschuss bleibt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit nach einiger Zeit in ein glänzendes Krystallpulver verwandelt; bei 160° getrocknet, besitzt sie die angegebene Zusammensetzung (Otto).

Wird hingegen das Bleisalz im Ueberschuss zugesetzt, so erhält man einen weissen und flockigen Niederschlag, welcher beim Sieden gelb und krystallinisch wird und ein überbasisches Salz zu seyn scheint ($C^7(H^4Pb^2)O^5,Pb^2O$.

Die Geschichte der Gallate ist noch sehr unvollkommen und bedarf einer neuen Untersuchung.

Geschlecht Chinat $R^{-2}O^6$.

428. Zweibasisches Salz. Das Calcium-Ch. existirt in den verschiedenen Chinasorten fertig gebildet, und macht den Hauptbestandtheil des in der Kälte bereiteten Chinaextractes aus. Der Bast von vielen Bäumen scheint ebenfalls Ch. zu erhalten (Berzelius).

(1) Die *Metagallussäure* von Pelouze werde ich in der *zwölften Familie* bei dem G. Ulmat beschreiben.

Bei mässigem Erhitzen entbinden die Chinate Dämpfe von normal-Chinoyl (379); dieser Körper entsteht in grösserer Menge, wenn man sie mit einem Gemisch von Mangansuperoxyd und von Schwefelsäure erhitzt.

Normal-Chinat (Chinasäure). — $C^7H^{12}O^6$. — Um sie zu erhalten zersetzt man 6 $^1/_5$ Th. Calcium-Ch. durch 1 Th. Schwefelsäure, die man mit Wasser verdünnt. Der schwefelsaure Kalk fällt grösstentheils nieder und das normal-Ch. bleibt in Auflösung. Um die letzten Antheile von schwefelsaurem Kalk zu trennen, setzt man Alkohol zu und verdunstet die weingeistige Flüssigkeit bei gelinder Wärme. Das normal-Ch. krystallisirt dann in Säulen mit rhombischer Basis, welche manchmal ziemlich gross werden und sich in Wasser und Alkohol lösen.

Bei der trockenen Destillation liefert er die Normalgattungen der GG. Pyrochinol (1), Phenat, Benzoat, Benzen und Salicylol (377.)

Calcium-Chinat. — $C^7(H^{11}Ca)O^6 + 5$ aq. — Man erhält es als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chinins und des Cinchonin's. Die Chinarinde wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure ausgezogen, und das Extrakt durch Kalkmilch gefällt. Die filtrirte Lösung wird bis zur Sirupdicke eingedampft und ruhig stehen gelassen. Nach und nach setzen sich Krystalle von Calcium-Chinat daraus ab, welche man durch Abwaschen mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind, von beigemengten Stoffen befreit. Um sie vollkommen zu reinigen wird ihre wässrige Lösung durch Thierkohle behandelt.

Es ist ein weisses, seideglänzendes Salz; es stellt gewöhnlich kleine, durchsichtige, rhombische Blättchen dar, welche 29,5 pCt. = 5 Aeq. Krystallwasser enthalten (Liebig).

Silber-Chinat. — $C^7(H^{11}Ag)O^6$. — Vermischt man ein Gemenge eines löslichen Chinats mit salpetersaurem Silberoxyd, so wird die Flüssigkeit schwarz und bald setzt sich me-

(1) Woehler hat kürzlich über dieses Produkt, so wie auch über das normal-Chinoyl einige neue Beobachtungen mitgetheilt (*Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. LI. S. 145). Ich werde einen Auszug davon am Ende dieses Bandes in den Zusätzen geben.

tallisches Silber daraus ab. Es ist jedoch leicht das Silber-Ch. durch Sättigen von einer schwachen Lösung von Chinasäure mit frischgefälltem, feuchtem, kohlensaurem Silberoxyd darzustellen. Durch Abdampfen im luftleeren Raume erhält man vollkommen weisse, blumenkohlähnliche Krystalle, welche sich aber am Lichte leicht schwärzen (Woskresensky).

Doppeltkupfer-Chinat (basisches Salz). — $C^7(H^{10}Cu^2)O^6 + 3$ aq. — Man erhält es direkt durch Behandeln des normal-Ch. mit Kupferoxydhydrat oder mit kohlensaurem Kupferoxyd, oder noch besser durch doppelten Austausch mit Baryum-Ch. und mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Zusatz von einigen Tropfen Barytwasser zu der klaren Lösung (Liebig). Das Doppeltkupfer-Ch. krystallisirt aus der Lösung mit 3 Aeq. Krystallwasser, welche es bei 155° verliert (Woskresensky).

Baryum-Chinat. Krystallisirt in sechsseitigen Säulen, welche 3 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Blei-Chinat. Sättigt man Chinasäure durch Bleioxyd, so erhält man eine Flüssigkeit, welche zu einer Masse von Nadeln erstarrt. Ammoniak bildet darin einen weissen Niederschlag, welcher bei 200° $C^7(H^8Pb^4)O^6$? enthält (Woskresensky).

Geschlecht Meconat $R^{-10}O^7$.

429. Dreibasisches, im Opium vorkommendes Salz. Es ist noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden.

Normal-Meconat (Meconsäure). — $C^7H^4O^7 + 3$ aq. — Um es zu erhalten löst man das Doppeltkalium-Meconat in 16 bis 20 Th. heissen Wassers auf und giesst 2 bis 3 Th. Salzsäure zu. Das normal-M. krystallisirt dann beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Während dieser Operation muss man sich hüten das Produkt mit einer Mineralsäure sieden zu lassen, oder die Lösung durch eisenhaltiges Papier zu filtriren (Robiquet).

Die Meconsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche zart anzufühlen sind und einen sauren und zu-

gleich zusammenziehenden Geschmack besitzen; sie enthält 21,5 pCt. = 3 Aeq. Krystallwasser, welche bei 120° vollkommen weggehen; sie ist in kaltem Wasser schwer löslich; 4 Th. kochenden Wassers reichen hin um sie aufzulösen; sie löst sich ebenfalls in Alkohol auf. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze roth gefärbt; in der Siedhitze scheidet die concentrirte Säure Kohlensäure aus, indem sie braun wird und sich in Comensäure verwandelt (382).

Kochende Salzsäure zersetzt sie unter Bildung von CO^2 und von Comensäure; concentrirte Schwefelsäure bewirkt dieselbe Umwandlung. Salpetersäure zersetzt sie in der Wärme mit Heftigkeit.

Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Kali verwandelt sie sich vollständig in Carbonat, Oxalat und einen braunen Stoff.

Ich habe schon von den Produkten der trocknen Destillation des normal-M. gesprochen (353 und 382).

Ammoniak-Meconat. Neutralisirt man das normal-M. durch Ammoniak, so bilden sich zwei krystallisirbare Salze, welche eine saure Reaktion besitzen; mit einem Ueberschusse von Ammoniak erhält man das Dreifachammoniak-Salz.

Doppeltkalium-Meconat. — $C^7(H^2K^2)O^7$. — Seideglänzende Nadeln, welche man durch Behandeln einer Lösung von Calcium-M. mit Kalilauge erhält; sie sind in kaltem Wasser schwer löslich und lösen sich ziemlich leicht in kochendem Wasser.

Dreifachkalium-Meconat. — $C^7(HK^3)O^7$. — Man erhält es durch Zusatz eines Ueberschusses von Kali zu dem vorhergehenden Salz. Durch Kochen mit Kali verwandelt es sich beim Erkalten in einen Brei von Doppeltkalium-Oxalat, mit Carbonat und mit einem braunen Stoff vermischt.

Kalium-Meconat. — $C^7(H^3K)O^7$. — Glänzende Nadeln, welche man durch Behandeln einer Lösung von Doppeltkalium-M. mit einer gehörigen Menge Salzsäure erhält.

Calcium-Meconat. — $C^7(H^3Ca)O^7$ + aq. — Man erhält dieses Salz durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer Opiuminfusion, aus welcher man die Alkaloïde durch Kali oder Ammo-

niak schon ausgeschieden hat; man sättigt die Mischung durch Salzsäure oder Essigsäure und lässt sie stehen. Man erhält so einen Niederschlag von unreinem Calcium-M., welchen man aus warmem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser krystallisirt.

Eine in der Kälte gesättigte Lösung von Doppeltkalium-M. trübt eine Chlorcalcium-Lösung nicht; mit einer warmen und concentrirten Lösung hingegen erhält man einen weissen Niederschlag, welcher aus saurem kochendem Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirt (Liebig).

Doppeltcalcium-Meconat. — $C^7(H^2Ca^2)O^7 + aq.$ — Eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Doppeltkalium-M. gibt durch Chlorcalcium einen gelblichen, gelatinösen Niederschlag von Doppeltcalcium-M.

Doppeltbaryum-Meconat. In reinem Wasser schwer lösliches Salz, welches sich mit gelber Farbe in Barytwasser auflöst.

Eisen-Meconat. Vermischt man ein lösliches Meconat mit einem Eisenoxydsalz, so wird es blutroth, bildet aber keinen Niederschlag, selbst nicht bei concentrirten Flüssigkeiten; Reduktionsmittel (schweflige Säure, Zinnchlorür) entfärben diese Lösung; durch Einwirkung von oxydirenden Körpern kommt die Farbe wieder zum Vorschein.

Dreifachblei-Meconat. — $C^7(HPb^3)O^7 + aq.$ — Wird ein Ueberschuss von normal-M. mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein weisser, flockiger, in kaltem und warmem Wasser unlöslicher Niederschlag (Stenhouse).

Doppeltsilber-Meconat. — $C^7(H^2Ag^2)O^7$. — Man erhält dieses Salz durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer heiss gesättigten Lösung von normal-Meconat. Es ist ein weisses, im Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Säuren auflöst. In kochendem Wasser erhitzt wird es gelb und verwandelt sich in Dreifachsilber-Meconat (Liebig).

Dreifachsilber-Meconat. — $C^7(HAg^3)O^7$. — Salpetersaures Silberoxyd fällt die mit Ammoniak schwach übersättigte Lösung von normal-M. zu einem gelben Brei von Dreifachsilber-M. Das trockne Salz zersetzt sich in der Hitze, indem es schwach detonirt (Liebig).

Kupfer-Meconat. — Man erhält dieses Salz in Form eines grünweissen Niederschlags durch Zusatz von normal-M. zu einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd. — Bei der trocknen Destillation liefert es Pyromeconsäure (353) in reichlicher Menge (Stenhouse).

Geschlecht Sulfobenzoenat $R-^6SO^3$.

430. Einbasisches gepaartes Salz, mit dem G. Sulfobenzidat (6te Fam.) homolog.

Normal-Sulfobenzoenat (Benzoenschwefelsäure). — $C^7H^8SO^3 + aq$. — Um es im Zustande der Reinheit zu erhalten sättigt man eine mit Wasser verdünnte Lösung von normal-Benzoen (405) in rauchender Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, leitet Schwefelwasserstoff durch das Salz und concentrirt im luftleeren Raume. Das normal-S. krystallisirt in kleinen krystallinischen Blättchen, welche leicht zerfliessen. Zu gleicher Zeit mit dieser Säure bildet sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf normal-Benzoen eine kleine Menge einer noch nicht analysirten krystallinischen Substanz (Deville).

Baryum-Sulfobenzoenat. — $C^7(H^7Ba)SO^3$. — Krystallinische, im Wasser leicht lösliche, jedoch nicht zerfliessliche Blätter.

Die S. werden weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch salpetersaures Kupferoxyd gefällt.

Geschlecht Sulfobenzoat $R-^8SO^5$.

431. Zweibasisches gepaartes Salz.

Normal-Sulfobenzoat (Benzoëschwefelsäure oder Benzoëunterschwefelsäure). — $C^7H^6SO^5$. — Leitet man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über trockne Benzoësäure, so bildet sich eine zähe Masse, welche man im Wasser aufnimmt; die Lösung wird filtrirt um einen Ueberschuss von Benzoësäure zu trennen, durch kohlensauren Baryt neutralisirt, mit Salzsäure vermischt und abgedampft; das Baryum-S. krystallisirt beim Erkalten aus der concentrirten Flüssigkeit. Aus diesem Salze stellt man durch Zusatz von Schwefelsäure das normal-S.

dar. Diese Säure bildet saure, sehr zerfliessliche und undeutliche Krystalle (Mitscherlich).

Baryum-Sulfobenzoat. — $C^7(H^5Ba)SO^5 + 2$ aq. — Es krystallisirt in schiefen Säulen mit rhombischer Basis; die Krystalle sind farblos, durchsichtig, im Wasser leicht löslich und verlieren ihr Krystallwasser bei 100°.

Doppeltbaryum-Sulfobenzoat. — $C^7(H^4Ba^2)SO^5$. — Man erhält es durch Kochen des vorhergehenden Salzes mit kohlensaurem Baryt; es ist leicht löslich, und bildet nur äusserst schwer regelmässige Krystalle (Fehling).

Doppeltblei-Sulfobenzoat. — $C^7(H^4Pb^2)SO^5 + 2$ aq. — Man erhält es durch Kochen des normal-S. mit kohlensaurem Bleioxyd; es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet sehr feine, dem Wawellit ähnliche Krystalle, welche 8 pCt. Krystallwasser enthalten.

Doppeltsilber-Sulfobenzoat. — $C^7(H^4Ag^2)SO^5 +$ aq. — Kleine, im Wasser leicht lösliche Krystalle, welche beim Austrocknen 1 Aeq. Wasser verlieren.

Geschlecht Benzonitril $R-{}^9N$.

432. Amid; durch Einwirkung der Hitze auf Ammoniak-Benzoat gebildet:

$$C^7H^6O^2,NH^3 = 2H^2O + C^7H^5N$$

Normal-Benzonitril. — C^7H^5N. — Destillirt man langsam vorläufig getrocknetes Ammoniak-Benzoat, so geht ein ammoniakhaltiges Wasser, Benzoësäure und ein farbloses Oel über, welches den Geruch der bittern Mandeln besitzt; es ist im Wasser leicht löslich und löst sich im Alkohol und im Aether in allen Verhältnissen auf. Sein spec. Gewicht ist 1,0073 bei 15°; seine Dampfdichte ist durch Versuche gleich 3,70 gefunden worden. Dieser Körper siedet bei 191° und destillirt ohne Veränderung über; er brennt mit russender Flamme. Alkalien und concentrirte Säuren verwandeln ihn in Benzoat und in Ammoniak (Fehling).

Das normal-Benzamid scheint durch wiederholte Destil-

lationen ebenfalls diesen Körper zu liefern, von welchem es sich übrigens nur durch die Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser unterscheidet.

Geschlecht Benzamid R—^{7}NO.

433. Amid; durch Einwirkung des Ammoniaks auf Chlor-Benzoïlol oder auf normal-Benzalkohol gebildet:

$$C^7(H^5Cl)O + NH^3 = HCl + C^7H^7NO.$$
$$C^9H^{10}O^2 + NH^3 = C^2H^6O + C^7H^7NO.$$

Normal-Benzamid. — C^7H^7NO. — Leitet man trocknes Ammoniakgas über Chlor-Benzoïlol, so erhöht sich die Temperatur und es bildet sich eine weisse Masse, welche man mit kaltem Wasser auswascht, um den Salmiak auszuziehen und dann aus heissem Wasser krystallisiren lässt. Um die Reaktion ganz zu vollenden ist es nöthig die Masse mehrere Male aus dem Gefässe zu nehmen um sie auszupressen und dann wieder Ammoniak darüber zu leiten (Woehler und Liebig).

Löst man normal-Benzalkohol (Benzoeäther) in Ammoniak auf, welches man mit etwas Alkohol vermischt hat, so setzen sich aus der Lösung nach einigen Monaten Krystalle von normal-B. ab (Deville).

Normal-Hippurat $C^9H^9NO^3$ liefert denselben Körper durch Einwirkung des Bleisuperoxyds (161) (Fehling).

Das normal-B. krystallisirt in geraden rhombischen Säulen; aus einer rasch abgekühlten Lösung setzt es sich in glänzenden, dem chlorsauren Kali ähnlichen Krystallen ab. Es schmilzt bei 117° und siedet bei einer höheren Temperatur ohne sich zu verändern.

In kaltem Wasser ist es beinahe unlöslich; Alkohol und Aether lösen es leicht.

Beim Kochen mit Kalilauge entbindet es Ammoniak und verwandelt sich in Benzoat:

$$C^7H^7NO + (KH)O = C^7(H^5K)O^2 + NH^3.$$

Löst man es in einer concentrirten und kochenden Säure auf, so liefert es Benzoësäure und ein Ammoniaksalz.

Mit einem Ueberschuss von trockenem Aetzbaryt erhitzt entwickelt es Ammoniak und gibt Benzoat und normal-Benzen (6te Fam.). Mit Kalium gibt es Cyanür und denselben Kohlenwasserstoff (Liebig und Woehler).

Lässt man es mit Brom in Berührung, so bilden sich rubinrothe Krystalle, welche $C^7H^7NO + Br^2$ enthalten; Ammoniak zersetzt sie augenblicklich unter Bildung von normal-B. Wasser bewirkt dieselbe Zersetzung, aber viel langsamer (Laurent).

Geschlecht Salhydramid $R^{-7}NO$.

434. Amid; mit dem Geschlecht Benzamid isomer; Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf normal-Salicylol. Die normal-Gattung dieses Geschlechtes ist noch nicht dargestellt worden. Die Metallgattungen zersetzen sich durch Einwirkung von concentrirten Säuren indem sich normal-Salicylol ausscheidet.

Kupfer-Salhydramid. — $C^7(H^6Cu)NO$. — Löst man normal-Salicylol in der Kälte in 3 bis 4 mal seinem Volum Alkohol auf und setzt wässriges Ammoniak zu, so setzen sich Nadeln von normal-Hydrosalamid ab (21te Fam.). Vermischt man eine sehr verdünnte und abgekühlte weingeistige Lösung dieses Körpers mit ammoniakhaltigem essigsaurem Kupferoxyd, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne smaragdgrüne Färbung an und setzt nach und nach glänzende Blättchen von derselben Farbe ab, wahrend sich die Lösung entfärbt.

$$3C^7H^6O^2 + 2NH^3 = 3H^2O + C^{21}H^{18}N^2O^3$$

$$C^{21}H^{18}N^2O^3 + 3C^2(H^3Cu)O^2 + NH^3 = 3C^7(H^6Cu)NO + 3C^2H^4O^2.$$

Erwärmt man dieses Salz mit concentrirter Säure, so liefert es ein Kupfersalz und ein Ammoniaksalz, unter Ausscheidung von normal-Salicylol (Ettling).

Eisen-Salhydramid. — $C^7(H^6Fe\beta)NO$. — Rothe Körner, welche man wie den vorhergehenden Körper darstellt.

Geschlecht Salicylamid $R^{-7}NO^2$.

435. Amid; mit dem G. Anthranilat isomer; Produkt der

Einwirkung des Ammoniaks auf verschiedene Gattungen des G. Salimethol (8te Fam).

$$C^8H^8O^3 + NH^3 = CH^4O + C^7H^7NO^2.$$

Die Gattungen dieses G. zerlegen sich unter dem Einflusse von Alkalien oder von concentrirten Säuren, in Salicylat und in Ammoniak.

Normal-Salicylamid. — $C^7H^7NO^2$. — Giesst man in eine verschlossene Flasche 1 Vol. normal-Salimethol und 5 oder 6 Vol. concentrirtes, wässriges Ammoniak, so verschwindet der Aether nach und nach. Die Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft und destillirt. Es geht ein Oel über, welches sich in eine schwefelgelbe Krystallmasse verwandelt, die man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt.

Das normal-S. ist in kaltem Wasser kaum löslich, in kochendem löst es sich viel leichter, und setzt sich beim Erkalten in langen Nadeln daraus ab.

In Alkohol und in Aether ist es noch löslicher. Es röthet Lackmus ziemlich stark und besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher an das mit Anisöl aromatisirte Süssholzextrakt erinnert. Bei einer mässigen Hitze verflüchtigt es sich ohne Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure gibt es Nitro-S. Chlor und Brom greifen es ebenfalls an. Unter dem Einflusse starker Säuren oder concentrirter Alkalien, im Ueberschusse angewandt, zersetzt es sich in Salicylat und in Ammoniak (Cahours).

Nitro-Salicylamid (Anilamid). — $C^7(H^6X)NO^2$. — Wird Nitro-Salimethol mit flüssigem Ammoniak digerirt, so erhält man Nitro-S., welches sich in glänzenden, gelben Nadeln absetzt, die sich ohne Zersetzung verflüchtigen und in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether sich auflösen. Ihre wässrige Lösung färbt die Eisenoxydsalze hochroth. Aetzkali verwandelt sie beim Sieden in Nitrokalium-Salicylat und in Ammoniak (Cahours).

Geschlecht Anthranilat $R^{-7}NO^2$.

436. Einbasisches Salz, mit dem G. Salicylamid isomer.

Produkt der Einwirkung des Kalis auf Indig (147). Alle Gattungen dieses G. liefern bei der trocknen Destillation normal-Anilin.

Normal-Anthranilat (Anthranilsäure). — $C^7H^7NO^2$. — Man erhält eine concentrirte Lösung von Aetzkali mit blauem Indig im Sieden, indem man das Wasser, so wie es verdunstet, nachgiesst. Bevor aller Indig verschwunden ist gibt man Mangansuperoxyd in die kochende Flüssigkeit, bis sich durch Stehn an der Luft kein blauer Indig mehr absetzt. Die Masse wird dann im Wasser gelöst, durch verdünnte Schwefelsäure übersättigt, die Lösung vom Niederschlage abfiltrirt, durch Kali gesättigt und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird durch Alkohol aufgenommen, welches nur Kalium-A. auflöst, durch Verdunsten des Alkohols erhält man dieses Salz im unreinen Zustande. Man löst es im Wasser auf und fällt es durch Essigsäure, welche die Anthranilsäure in gelben oder bräunlichen Krystallen ausscheidet. Um sie rein zu erhalten entfärbt man sie durch Thierkohle und lässt sie mehrere Male krystallisiren (Fritzsche, Liebig).

Diese Säure krystallisirt in Blättern oder farblosen, durchsichtigen, sehr glänzenden, manchmal ziemlich ansehnlichen Nadeln. Sie schmilzt bei gelinder Wärme und sublimirt sich ohne Veränderung. Mit Glaspulver gemengt und destillirt, zerlegt sie sich in CO^2 und in normal-Anilin C^6H^7N. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich; in Alkohol und in Aether löst sie sich leicht: ihre Lösungen besitzen eine saure Reaktion (Fritzsche).

Calcium-Anthranilat. — $C^7(H^6Ca)NO^2$. — Rhombische, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht lösen.

Silber-Anthranilat. — $C^7({}^6Ag)NO^2$. — Vermischt man eine verdünnte und kochende Lösung von Calcium-A. mit salpetersaurem Silberoxyd, so setzen sich glänzende Blättchen von Silber-A. ab.

Geschlecht Oxamylan R–1NO³.

437. Amethan; mit dem G. Oxamethan (427) homolog. *Normal-Oxamylan.* — $C^7H^{13}NO^3$. — Lässt man Ammoniakgas oder eine weingeistige Lösung von Ammoniak auf normal-Oxamylol (12te Fam.) einwirken, so bildet sich normal-Amylol und normal-O. Letzterer Körper löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus beim Verdunsten in undeutlichen Krystallen (Balard).

In kochendem Wasser verwandelt er sich in normal-Amylol und normal-Oxamat.

$$C^7H^{13}NO^3 + H^2O = C^5H^{12}O + C^2H^3NO^3.$$

Geschlecht Sinapolin R–²N³O.

438. Alkaloïd; Produkt der Entschwefelung des Senföls durch Bleioxydhydrat (159):

$$2[C^4H^5NS] + H^2O = CS^2 + C^7H^{12}N^2O$$ (¹)

Normal-Sinapolin. — $C^7H^{12}N^2O$. — Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden fettanzufühlenden Blättern, welche bei 100° schmelzen ohne an ihrem Gewicht etwas zu verlieren.

Bei einer höheren Temperatur zersetzt es sich und verflüchtigt sich theilweise. Seine wässrige Lösung besitzt eine alkalische Reaktion.

Es löst sich in Essigsäure und in Schwefelsäure leicht auf. Erhitzt man es in salzsaurem Gas, so schmilzt es unter bedeutender Erwärmung und Ausscheidung von Wasser; an feuchter Luft entwickelt die Verbindung salzsaure Dämpfe und wird durch Wasser zersetzt; mit Quecksilber- und Platinchlorid liefert sie Niederschläge (Varrentrapp und Will).

(1) Als ich die Redaktion des ersten Bandes anfing glaubte ich das Senföl durch $C^8H^{10}N^2S^2$ ausdrücken zu müssen; allein diese Formel entspricht 4 Vol. Dampf: man muss sie also spalten und das Senföl in die 4te Fam. reihen. Man sehe die Zusätze am Ende dieses Bandes.

Achte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der achten Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der achten Familie und anderer Familien.
Naphten R.	Kohlenwasserstoff.	?	In dem natürlichen Steinöl.
Cinnamilen $R-^{6}$.	Hyperhalid-Kohlenwasserstoff.	Einwirkung des Broms auf normal-Cinnamen.	?
Cinnamen $R-^{8}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Normal-Cinnamat (9te Fam.) scheidet unter dem Einfluss des Baryts CO^2 aus.
Suberon $R-^{2}O$.	?	Trockne Destillation des Calcium-Suberats.	?
Caprylat RO^2.	Einbasisches Salz.	?	In der Butter.
Capronalkohol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Capronsäure (6te Fam.)
Anisyl $R-^{8}O^2$.	Aldehyd.	?	Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl (10te Fam.)
Benzomethol $R-^{8}O^2$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Benzoësäure (7te Fam.) durch Holzgeist (1te Fam.)
Orcin $R-^{8}O^2$.	?	?	Zersetzung des Lecanorins. (9te Fam).
Dracylat $R-^{10}O^2$.	Einbasisches Salz.	Einwirkung der Salpetersäure auf normal-Cinnamen.	Einwirkung der Salpetersäure auf die Produkte des Drachenbluts.
Anisat $R-^{8}O^3$.	Einbasisches Salz.	Oxydation des G. Anisyl.	Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl (10te Fam.)
Salimethol $R-^{8}O^3$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Salicylsäure (7te Fam.) durch Holzgeist (1te Fam.)

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der achten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der achten Familie und anderer Familien.
Formobenzoïlat $R-^{8}O^{3}$.	Einbasisches Salz?	?	Zersetzung des normal-Benzoïlols (7te Fam.) durch normal-Cyanür (1te Fam.)
Phtalid $R-^{12}O^{3}$.	Anhydrid.	Das G. Phtalat scheidet H^2O aus.	?
Metaldehyd RO^4.	?	?	Vereinigung von 4 At. normal-Acetol (2te Fam.)
Suberat $R-^{2}O^{4}$.	Zweibasisches Salz.	Oxydation des G. Suberon.	Einwirkung der Salpetersäure auf die GG. Stearat (19te Fam.) Margarat (17te Fam.) u. s. w.
Succinalkohol $R-^{2}O^{4}$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Bernsteinsäure (4te Fam.)
Adipomethol $R-^{2}O^{4}$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Adipinsäure (6te Fam.) durch Holzgeist (1te Fam.)
Fumaralkohol $R-^{4}O^{4}$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Fumarsäure (4te Fam.)
Phtalat $R-^{10}O^{4}$.	Zweibasisches Salz.	Das G. Phtalid nimmt H^2O auf.	Einwirkung der Salpetersäure auf das G. Naphtalen (10te Fam.)
Mucimethol $R-^{2}O^{8}$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Schleimsäure durch Holzgeist (1te Fam.)
Conin $R-^{1}N$.	Alkaloïd.	?	In dem Schierling.
Indig $R-^{11}NO$.	?	?	Oxydation des G. Indigogen (16te Fam.)
Orcein $R-^{7}NO^{2}$.	?	Gleichzeitige Einwirkung von O und NH^3 auf Orcin.	?

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der achten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der achten Familie und anderer Familien.
Isatin $R-^{11}NO^2$.	?	Der normal-Indig nimmt O auf.	Einwirkung der Salpetersäure auf das G. Indigogen.
Phtalamid $R-^{11}NO^2$.	Amid.	Ammoniak-Phtalat scheidet $2H^2O$ aus.	?
Isatat $R-^9NO^3$.	Einbasisches Salz.	Das G. Isatin nimmt H^2O auf.	?
Phtalamat $R-^9NO^2$.	Amid, einbasisches Salz.	Das normal-Phtalid nimmt NH^3 auf.	?
Imesatin $R-^{10}N^2O$.	Amid.	Das G. Isatin nimmt NH^3 auf und scheidet H^2O aus.	?
Suberamid RN^2O^2.	Amid.	DasDoppeltammoniak-Suberat scheidet $2H^2O$ aus.	Einwirkung des Ammoniaks auf Bernsteinäther (12te Fam.)
Alcyan RN^2O^4.	?	?	Einwirkung des Chlor-Cyanürs auf normal-Alkohol (2te Fam.)
Thein $R-^6N^4O^2$.	Alkaloïd.	?	In dem Thee, dem Kaffe u. s. w.
Sulfindylat $R-^{11}NSO^4$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Normal-Indig nimmt SH^2O^4 auf und scheidet $2H^2O$ aus.	?
Isatosulfit $R-^9NSO^5$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Das G. Isatin nimmt H^2O und SO^2 auf.	?

a) Stickstofffreie Verbindungen.

Geschlecht Naphten R.

439. Kohlenwasserstoff, mit den GG. Aetheren (2te Fam.), Butyren (4te Fam.), Paramilen (5te Fam.), Oleen (6te Fam.) u. s. w. homolog.

Das natürliche Steinöl (Naphta) fängt schon gegen 130° an zu sieden; der Siedpunkt steigt dann nach und nach bis über 300°. Die ersten Produkte der Destillation sind vollkommen flüssig; die letzteren erstarren und nehmen die Consistenz der Butter an. Es bleibt Kohle als Rückstand. Die flüssigen Produkte der Destillation sind ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen, unter welchen Pelletier und Walter vorzüglich das Naphta C^7H^{13}, welches bei 88° siedet, das Naphten C^8H^{16}, welches bei 115° siedet, und das Naphtol $C^{12}H^{22}$, dessen Siedpunkt bei 190° liegt, untersucht haben; der weniger flüchtige Theil, der beim Erkalten gesteht, besteht grösstentheils aus Paraffin (24te Fam.).

Ich halte für wahrscheinlich, dass diese drei Kohlenwasserstoffe homologe Verbindungen des ölbildenden Gases sind und C^7H^{14}, C^8H^{16} und $C^{12}H^{24}$ enthalten. Ihre Untersuchung liegt noch vor.

Geschlecht Cinnamilen R^{-6}.

440. Hyperhalid-Kohlenwasserstoff.

Doppeltbrom-Cinnamilen (Bromcinnamen). — $C^8(H^8Br^2)$. — Durch Einwirkung des Broms auf normal-Cinnamen erhält man Krystalle, welche man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt. Sie werden durch weingeistiges Kali angegriffen (Gerhardt und Cahours).

Geschlecht Cinnamen R^{-8}.

441. Kohlenwasserstoff.

Normal-Cinnamen scheidet unter dem Einfluss des Aetz-

baryts und der Hitze CO^2 aus und verwandelt sich in normal-Cinnamen:

$$C^9H^8O^2 = CO^2 + C^8H^8.$$

Normal-Cinnamen (Styrol, Cinnamomin). — C^8H^8. — Man erhält diesen Körper durch Destillation eines innigen Gemisches von 1 Th. Zimmtsäure mit 4 Th. Aetzbaryt. Er stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von aromatischem Geruch, welcher dem des normal-Benzens nahe kommt. Er siedet bei 140°. Kali übt keine Wirkung auf ihn aus. Rauchende Schwefelsäure scheint sich mit ihm zu paaren. Chlor und Brom verbinden sich direkt mit ihm. Salpetersäure verwandelt ihn nach und nach in einen krystallisirbaren und sauren Körper (Gerhardt und Cahours).

Glenard und Boudault scheinen denselben Körper mit Drachenblut erhalten zu haben. Dieses Harz liefert in der That bei der trocknen Destillation (405) einen festen und farblosen Kohlenwasserstoff (*Draconyl*), welcher sich in der Hitze ohne Gasentwicklung in eine isomere Verbindung ([1]) verwandelt, die, ihrer Zusammensetzung und ihrem Siedpunkte nach, ganz mit normal-C. übereinstimmt.

Destillirt man flüssigen Styrax mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so geht ein Oel über (E. Simons *Styrol*), welches, nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften zu schliessen, normal-C. zu seyn scheint (Marchand) ([2]). An der Luft verwandelt es sich nach und nach in einen harzartigen Körper.

Nitro-Cinnamen (Nitro-Styrol). — $C^8(H^7X)$? - Erwärmt man Styrol vorsichtig mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in eine harzähnliche Masse, von welcher man die saure Flüs-

(1) Man sehe für das Nähere *Journal de Pharm.* Oct. 1844.

(2) Denselben Körper scheinen F. d'Arcet durch Leiten von Camphordämpfen über glühendes Eisen (*Ann. de Chim. et de Phys.* T. LXVI. p. 119), und Mulder durch Einleiten von Zimmtöl oder Cassiaöl in eine schwach glühende Röhre erhalten zu haben (*Bulletin des Sc. phys. en Neerlande 1838, 72.* und *Journal f. prakt. Chemie 1838* Bd. XV. S. 307.)

sigkeit abgiessen kann. Wird dieses Harz mit Wasser destillirt, so geht ein Oel über, welches im Alkohol erstarrt; man reinigt es durch Auflösen im Weingeist. Je nach der Concentration der Salpetersäure bildet sich auch eine krystallisirbare Säure (Benzoësäure, Benzoësalpetersäure, Dracylsalpetersäure?), Blausäure und ein harzähnlicher Stoff (Simon). Das Nitro-C. ist übrigens noch nicht analysirt worden.

Geschlecht Suberon $R-^2O$.

442. *Normal-Suberon* (Suberylhydrür). — $C^8H^{14}O$. — Destillirt man Korksäure mit einem Ueberschuss von Kalk, so geht ein dickes, braunes Oel von angenehmem Geruch über. Es enthält das normal-S. nebst einigen Kohlenwasserstoffen, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist ([1]). Das Produkt wird destillirt bis sein Siedpunkt auf 170° gestiegen ist; die Kohlenwasserstoffe gehen dann zuerst über und das Suberon bleibt in der Retorte mit einer schwarzen, pechartigen Masse, wovon man es durch eine neue Destillation befreit.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche bei 186° (176° Tilley) siedet und bei — 12° nicht erstarrt. Ihre Dampfdichte ist durch Versuche gleich 4,392 = 2 Vol. gefunden worden. Sie wird an der Luft nach und nach sauer (Boussingault).

Durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt sich dieser Körper in Korksäure (Boussingault) und in eine reichliche Menge einer andern Säure, welche in feinen Nadeln krystallisirt (Tilley).

Chlorgas greift ihn heftig an und schwärzt die Masse, wenn man nicht abkühlt. Das chlorhaltige Produkt kann ebenfalls nicht, ohne sich zu schwärzen, destillirt werden; behandelt man es durch weingeistiges Kali und setzt dann Wasser zu, so

(1) Tilley's Analysen des Suberons stimmen ganz mit denen von Boussingault überein; allein ohne eine genaue Kenntniss der sich gleichzeitig bildenden Kohlenwasserstoffe (nach Tilley Benzen?) ist es unmöglich sich einen klaren Begriff von dieser Reaktion zu verschaffen.

fällt ein ölartiger Körper nieder, welcher alle Eigenschaften des Benzoëäthers besitzt (Tilley).

Geschlecht Caprylat RO^2.

443. Einbasisches Salz, mit den GG. Formiat, Acetat, Butyrat, Valerat, Caproat u. s. w. homolog.

Nach den Versuchen von Lerch ist das Salz, welches Chevreul unter dem Namen caprinsaurer Baryt beschrieben hat (375) ein Gemisch von zwei Salzen $C^8(H^{15}Ba)O^2$ und $C^{10}(H^{19}Ba)O^2$; man trennt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem ersteres löslicher ist.

Normal-Caprylat (Caprylsäure). — Bei gewöhnlicher Temperatur hat dieser Körper die Consistenz eines Balsams und krystallirt bei $+ 10^0$ in feinen Nadeln; er ist in kaltem Wasser schwer löslich; die Lösung ist sauer und scharf und riecht nach Schweiss.

Baryum-Caprylat. — $C^8(H^{15}Ba)O^2$. — Krystallisirt aus einer heissgesättigten Lösung in glänzenden Schuppen oder in farblosen Körnern. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und verliert bei 100^0 kein Wasser (Lerch).

Silber-Caprylat. — $C^8(H^{15}Ag)O^2$. — Weisser, im Wasser beinahe unlöslicher Niederschlag.

Blei-Caprylat. — $C^8(H^{15}Pb)O^2$. — Weisser, im Wasser schwer löslicher Niederschlag, welcher an der Luft unveränderlich ist und unter 100^0 schmilzt.

Geschlecht Capronalkohol RO^2.

444. Einalkoholischer Aether, mit dem G. Caprylat isomer, mit den GG. Formalkohol, Acetalkohol, Formomethol, Butyralkohol u. s. w. homolog.

Normal-Capronalkohol (Capronsäureäther). — $C^8H^{16}O^2$. — Man erhält ihn durch Destillation eines Gemenges von Baryum-Caproat (375), von normal-Alkohol und von Schwefelsäure. Es ist ein klares Oel, dessen Geruch dem des Buttersäureäthers ähnlich ist. Es siedet bei 120^0 (Lerch).

Geschlecht Anisyl $R - {}^8O^2$.

445. Aldehyd, mit dem G. Salicylol homolog (414).

Die normal-Gattung entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl (10te Fam.). Es bildet sich zu gleicher Zeit Oxalsäure:

$$C^{10}H^{12}O + O^6 = H^2O + C^8H^8O^2 + C^2H^2O^4.$$

Die Gattungen dieses G. verwandeln sich durch Oxydation in Anisate.

Normal-Anisyl (Anisylhydrür) — $C^8H^8O^2$. — Lässt man schwache Salpetersäure auf Anisöl einwirken, so bildet sich im Anfange der Reaktion ein dickes, schweres Oel, von röthlicher Farbe, welches in der sauren Flüssigkeit untersinkt. Man wascht dieses Produkt mit Wasser, und destillirt es vorsichtig; es geht normal-Anisyl mit viel Anissäure vermischt über. Das Destillat wird mit schwacher Kalilauge gewaschen und in einem Strome von kohlensaurem Gase rectificirt (Cahours).

Es ist ein farbloses Oel, welches an der Luft rasch gelb wird und eine immer dunklere Farbe annimmt. Es ist schwerer als Wasser. An der Luft verwandelt es sich nach und nach in Anissäure. Diese Umwandlung erfolgt augenblicklich unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wenn man das normal-A. auf geschmolzenes Kali tropfen lässt:

$$C^8H^8O^2 + (KH)O = C^8(H^7K)O^3 + H^2.$$

Aetzendes Ammoniak verwandelt es nach langer Zeit in einen krystallinischen Körper, Chlorgas in

Chlor-Anisyl (Anisylchlorür). — $C^8(H^7Cl)O^2$. — Durch Brom erhält man auf ähnliche Weise Brom-A. (Cahours).

Geschlecht Benzomethol $R - {}^8O^2$.

446. Einalkoholischer Aether. Mit den GG. Benzalkohol (9te Fam.), Cuminalkohol (12te Fam.) u. s. w. homolog; mit dem G. Orcin isomer.

Normal-Benzomethol (Methylen-Benzoat). — $C^8H^8O^2$.

— Um diesen Körper zu erhalten destillirt man 2 Th. Benzoësäure, 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist, und vermischt das Destillat mit Wasser. Man stellt ihn auch durch Destillation eines Gemisches von benzoësaurem Natron und von normal-Sulfomethol dar (247).

Es ist ein ölartiger, farbloser Körper von angenehmem balsamischen Geruch; sein spec. Gewicht ist 1,10 bei 17° C. Er siedet bei 198°, 5. Im Wasser ist er beinahe unlöslich. Seine Dampfdichte ist gleich 4,717 = 2 Vol. gefunden worden (Dumas und Peligot).

Das normal-B. nimmt Chlorgas auf; erhitzt man das Produkt, sobald die Absorption vollständig ist, so entbindet sich Salzsäure mit etwas Chlor-Formen vermischt (197); nach und nach hört die Bildung dieser Produkte auf und gegen 194° geht Chlor-Benzoïlol über (408). Man darf nicht über 205° erhitzen, denn der Rückstand, so wie auch die Produkte der Destillation, würden sich schwärzen; in der Retorte bleibt ein Gemenge von Benzoësäure, von normal-Benzomethol und wahrscheinlich von Chlorbenzomethol (Malaguti).

Geschlecht Orcin $R-{}^8O^2$.

447. Die Normal-Gattung [1] dieses G. bildet sich aus

(1) Ungeachtet der vielen Analysen von Robiquet, Dumas, Kane, und den neueren von Schunck, Rochleder und Heldt ist die Zusammensetzung des Orcins, des Lecanorins und der Körper, welche sich an sie anknüpfen, noch nicht vollkommen ausgemittelt. Es ist mir nicht gelungen diese Analysen mit den Reaktionen dieser Körper in Einklang zu bringen und ich habe desshalb die von Liebig für das wasserfreie Orcin vorgeschlagene Formel $C^8H^8O^2$ nur vorläufig angenommen. Ich theile hier diese Analysen, nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, mit:

	Lecanorin.		Krystallisirtes Orcin.		Wasserfr. Orcin.
	Rochleder u. Heldt.	Schunck.	Dumas.	Will.	Dumas.
Kohlenstoff . .	60,22	60,25-60,95	57,7-58. 4	58,5	67,78
Wasserstoff . .	4,8	4,5-4,8	6,8-6,98	6,8	6,5.

normal-Lecanorin (9te Fam.) unter dem Einfluss der Hitze und gewisser Reagentien (Schunck)

$$C^9H^8O^4 = CO^2 + C^8H^8O^2.$$

Normal-Orcin. — $C^8H^8O^2$? — Wir haben Bd. I. S. 264 gesehen, dass der Farbstoff der Orseille ([1]) ein Produkt der gleichzeitigen Einwirkung von Wasser, Luft und Ammoniak auf einen eigenthümlichen Stoff ist, welchem Robiquet den Namen Orcin gegeben hat; da dieser Körper selbst aus der Zersetzung des Lecanorins hervorgeht, welches in den Farbflechten fertig gebildet vorkommt, so ist zu vermuthen, dass das Orcin nicht in demselben enthalten ist. Wir werden weiter unten sehen unter welchen Bedingungen die Umwandlung des Lecanorins in normal-O. vor sich geht.

Aus einer sirupdicken, wässrigen Lösung setzt sich dieser Körper, in grossen, vierseitigen Säulen ab, welche gewöhnlich einen schwachen Stich ins Rothgelbe zeigen; diese Krystalle enthalten Wasser, welches sie bei einer hohen Temperatur verlieren. Das wasserfreie normal-O. destillirt bei 287° — 290° C. und geht bei rascher Destillation in Form eines farblosen Sirups unverändert über. Diese sirupdicke Flüssigkeit zieht die Feuchtigkeit der Luft an und wird bei Berührung mit Wasser nach und nach fest. Die Dampfdichte des wasserfreien normal-O. ist gleich 5,7 gefunden worden (Dumas).

Neutrale Metallösungen fällen das normal-O. nicht; allein Bleiessig bringt darin einen weissen Niederschlag ([2]) hervor; man erhält dieselbe Verbindung durch Fällen einer mit Ammo-

(1) Die Orseille ist ein Farbstoff: welche man mit verschiedenen Flechten, z. B. mit *Lichen Rocella*, *parietinus*, *tartareus*, *deustus*, *dealbatus* u. s. w. darstellt. Das *Lackmus* in Würfeln, mit welchem man die Reagenspapiere bereitet, wird in denselben Flechten dargestellt; das Lackmus in Lappen (Lackmusfleckchen, Tournesoltücher) soll mit *Croton tinctorium* erhalten werden. Nach Peretti und Kane wäre der Farbstoff im Lackmus im freien Zustande roth und würde seine blaue Farbe dem Ammoniak verdanken, mit dem er verbunden ist.

(2) Dumas drückt das krystallisirte normal-O. durch $C^{18}H^{26}O^8$ und den Bleiniederschlag durch $C^{18}H^{16}O^3,5Pb^2O = C^{18}(H^{16}Pb^{10})O^8$ aus.

niak versetzten kochenden Orcinlösung mit salpetersaurem Bleioxyd.

Vermischt man das Orcin mit Ammoniak und lässt das Gemisch an der Luft stehen, so wird es nach und nach blutroth, indem sich Ammoniak-Orcein bildet:

$$C^8H^8O^2 + O^2 + 2NH^3 = C^8H^9NO^3,NH^3 + H^2O.$$

Robiquet hat dargethan, dass sich bei dieser Metamorphose kein kohlensaures Gas entwickelt.

Eine Mischung von Orcin mit der Lösung eines feuerbeständigen Alkali's wird nach und nach braun, indem sie den Sauerstoff der Luft aufnimmt.

Es wäre nothwendig das Orcin und die mit ihm verwandten Körper einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Geschlecht Dracylat $R-^{10}O^2$.

448. Einbasisches Salz, dessen salpetrige Gattung sich durch verlängerte Einwirkung der Salpetersäure auf das ölige Produkt der trocknen Destillation des Drachenblutes bildet.

Nitro-Dracylat (Dracylsalpetersäure). — $C^8(H^5X)O^2$. — Diese Säure (1) bleibt in der Mutterlauge der salpetersauren Flüssigkeit, woraus sie beim Erkalten im unreinen Zustande krystallisirt. Die reine Säure ist weiss, glänzend und krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Kaltes Wasser löst sie kaum, kochendes Wasser nur in geringer Menge; in Alkohol ist sie leicht löslich. Sie sublimirt sich in feinen Nadeln. Gegen Salzbasen verhält sie sich wie eine schwache Säure und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind löslich, alle

(1) Glenard und Boudault drücken diese Säure durch $C^{16}H^{12}N^2O^8$ aus, was in meiner Schreibart der Formel $C^8(H^6X)O^2$ entsprechen würde; eine solche Formel aber streitet wider alle Analogien. Diese Verbindung entspringt ferner nicht aus Dracyl (405), wie sie es annehmen, sondern offenbar aus Draconyl oder aus seiner isomeren Verbindung C^8H^8, welche dieselben Chemiker in den Produkten der trockenen Destillation des Drachenbluts gefunden haben (405). Dieser Gegenstand bedarf übrigens einer neuen Untersuchung.

übrigen sind unlöslich oder schwer löslich (Glenard und Boudault).

Nitroblei-Dracylat. — Man erhält es durch Kochen eines Ueberschusses von kohlensaurem Bleioxyd mit Nitro-D. Es krystallisirt in schönen, strahlenförmigen, weissen Nadeln, welche sich im Wasser ziemlich leicht auflösen.

Nitrosilber-Dracylat. — Blumenkohlartige, ziemlich lösliche Krystalle. Die Nitro-D. mit metallischer Basis verpuffen beim Erhitzen.

Geschlecht Anisat $R^{-8}O^3$.

449. Einbasisches Salz. Lässt man festes Anisöl (normal-Badianol 10te Fam.) mit 23 oder 24 grädiger Salpetersäure kochen, so bildet sich eine gelbe harzartige Masse und normal-Anisat, welches sich beim Erkalten im krystallinischen Zustande absetzt. Bei Anwendung von gewöhnlicher Salpetersäure erhält man Nitro-Anisat; mit sehr concentrirter Säure bildet sich ein gelbes Harz (Cahours). Estragonöl liefert dieselben Produkte. Bei dieser Reaktion bildet sich zu gleicher Zeit Oxalsäure (Laurent):

$$C^{10}H^{12}O + O^7 = H^2O + C^8H^8O^3 + C^2H^2O^4.$$

Normal-Anisat (Anissäure, Draconsäure). — $C^8H^8O^3$. — Man erhält es im reinen Zustande durch Waschen des rohen Produktes mit kaltem, destillirtem Wasser, welches es nur in unbedeutender Menge aufnimmt; man löst es dann in Ammoniak auf, lässt das Ammoniaksalz mehrere Male krystallisiren und fällt aus dem reinen Salze das normal-A. durch Salpetersäure. Die so erhaltene Säure wird durch Sublimation gereinigt. Sie krystallisirt in farblosen Säulen, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind. In kochendem Wasser löst sie sich ziemlich leicht; in Alkohol und in Aether ist sie sehr löslich. Ihre Lösungen röthen Lackmus.

Sie schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Chlor-, Brom- und Salpetersäure verwandeln

sie in andere Gattungen desselben Geschlechtes. Durch Destillation über Aetzbaryt liefert sie normal-Anisol (407).

Ammoniak-Anisat (draconsaures Ammoniak). — $C^8H^8O^3$, NH^3. — Dieses Salz krystallisirt in Tafeln, welche aus einer geraden Säule mit rhombischer Basis abgeleitet sind; in concentrirten Metalllösungen bildet es gewöhnlich krystallinische Niederschläge (Laurent).

Silber-Anisat. — $C^8(H^7Ag)O^3$. — Weisser Niederschlag, welcher sich aus kochendem Wasser, beim Erkalten in perlmutterglänzenden Nadeln absetzt (Cahours).

Blei-Anisat. — $C^8(H^7Ag)O^3$. — Weisser Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser auflöst und sich im krystallinischen Zustande daraus absetzt.

Nitro-Anisat (Anissalpetersäure, Draconessalpetersäure). — $C^8(H^7X)O^3$. — Man erhält es durch Sättigen des Produktes, der Einwirkung von Salpetersäure auf Anisöl oder Estragonöl durch Ammoniak, und Fällen des reinen Ammoniaksalzes durch eine andere Säure.

Das Nitro-A. ist im Wasser, selbst in der Hitze, schwer löslich. Aus kochendem Wasser setzt es sich beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln ab.

Bei vorsichtiger Destillation sublimirt es sich theilweise, während eine andere Portion schwarz wird und sich zersetzt. Es bildet mit Kali, Natron und Ammoniak sehr lösliche Salze, mit Baryt, Kalk und Talkerde schwer lösliche, und mit Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze. Chlor-, Brom- und Salpetersäure üben keine Wirkung auf sie aus.

Nitrosilber-Anisat. — $C^8(H^6AgX)O^3$. — Weisses, unlösliches Salz.

Nitroammoniak-Anisat (draconessalpetersaures Ammoniak). — Es löst sich im Wasser und in Alkohol auf und krystallisirt in kugelförmig gruppirten Nadeln (Laurent).

Chlor-Anisat (Chlordraconessäure). — $C^8(H^7Cl)O^3$. — Entsteht durch Einwirkung des Chlors auf geschmolzenes normal-A. Es ist farblos, geruchlos, im Wasser beinahe unlöslich, Alkohol und Aether lösen es leicht auf. Es schmilzt gegen

180° und sublimirt sich in Form von Nadeln mit rhombischer Basis. Seine Ammoniak-Verbindung fällt Silber- und Bleisalze und gibt krystallinische Niederschläge mit mässig verdünnten Baryum- und Calciumsalzen (Laurent).

Brom-Anisat (Bromdraconessäure). — $C^8(H^7Br)O^3$. — Weisse, glänzende, farblose, im Wasser unlösliche Nadeln, die sich in kochendem Aether und Alkohol ziemlich leicht lösen. Diese Säure schmilzt bei 205° und sublimirt sich in sehr schönen, etwas schimmernden, rectangulären oder rhombischen Blättern (Laurent).

Bromammoniak-Anisat. — Bildet weisse Niederschläge mit Baryum-, Strontium, Calcium-, Blei- und Silbersalzen. Aus den verdünnten Lösungen der drei ersten Salze setzen sich nach und nach Nadeln ab ([1]).

Geschlecht Salimethol $R-{}^8O^3$.

450. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Anisat und Formo-Benzoïlat isomer. Kochendes Kali verwandelt die Gattungen dieses G. in Gattungen des G. Salicylat (422) und in normal-Methol (198); Ammoniak verwandelt sie in Gattungen des G. Salicylamid (435) und in normal-Methol:

$$C^8H^8O^3 + (KH)O = C^7(H^5K)O^3 + CH^4O$$
$$C^8H^8O^3 + NH^3 = C^7H^7NO^2 + CH^4O.$$

Normal-Salimethol (salicylsaures Methyloxyd, Gaultheriasäure). — $C^8H^8O^3$. — Seit einiger Zeit wird in der Parfumerie ein Oel angewandt, welches unter dem Namen *Wintergreenöl* bekannt ist und das durch *Gaultheria procumbens*, eine in Neu-Jersey sehr gemeine Haide, geliefert wird. Dieses flüchtige Oel existirt in den Blüthen, woraus man es durch Digestion mit Alkohol oder mit Aether ausziehen kann; es ist

(1) Es scheint, dass das Nitro-A. mit normal-, Chlor- oder Brom-A. krystallisiren kann, wenigstens hat Laurent mehrere krystallisirte Säuren beschrieben (*Nitrodraconassäure, Nitrobromdraconessäure, Nitrochlordraconessäure*), welche genau aus 1 Aeq. normal-A. und 1 Aeq. einer der andern Gattungen zusammengesetzt sind.

ein Gemenge von normal-S., welches ungefähr $^{9}/_{10}$ davon ausmacht, mit einem Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$, welcher dieselbe Zusammensetzung besitzt wie Terpenthinöl (Cahours).

Man kann das normal-S. auf künstlichem Wege durch Destillation eines Gemisches von 2 Th. krystallisirter Salicylsäure, 2 Th. wasserfreien Holzgeistes und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure darstellen.

Nach dem einen oder dem andern Verfahren dargestellt, besitzt dieser Aether folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit von starkem und angenehmem Geruch; ihr spec. Gew. ist ungefähr von 1,18 bei 10°; ihre Dampfdichte ist durch Versuche gleich 5,42 = 2 Vol. gefunden worden; sie siedet bei 222°, (das rohe Gaultheriaöl fängt bei 200° an zu sieden); sie ist im Wasser schwer löslich; allein Alkohol und Aether lösen sie in allen Verhältnissen auf.

Die wässrige Lösung des normal-S. nimmt durch Vermischen mit einem Eisenoxydsalz eine violette Färbung an.

Bei Berührung mit concentrirter Kali- oder Natronlauge erstarrt sie zu einer Krystallmasse von Kalium- oder Natrium-S., welches sich in Wasser vollständig auflöst. Säuren scheidet unverändertes normal-S. aus dieser Lösung. Erhitzt man aber das Gemenge von Alkali mit diesem Aether, so zerlegt sich dieser in normal-Methol und in Salicylat.

Das normal-S. bildet mit Baryt, Bleioxyd und Kupferoxyd unlösliche Verbindungen. Destillirt man es mit einem Ueberschusse von Baryt, so verwandelt es sich in normal-Anisol (407):

$$C^8H^8O^3 = CO^2 + C^7H^8O.$$

Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure greifen es mit Heftigkeit an und bilden aus demselben G. abgeleitete Gattungen.

Digerirt man das normal-S. in einem verschlossenen Gefässe mit flüssigem Ammoniak, so löst es sich nicht augenblicklich auf, wie in Kali oder in Natron; es verschwindet erst nach langem Contakt und man findet dann normal-Salicylamid in Auflösung.

Kalium-Salimethol (gaultheriasaures Kali). — $C^8(H^7K)O^5$.

— Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von normal-S. in einer 45grädigen Lösung von reinem, kohlensäurefreiem Kali, welche man mit ihrem Volum Wasser verdünnt. Man wendet einen kleinen Ueberschuss von normal-S. an und erhält so schöne, perlmutterglänzende Schuppen, deren wässrige Lösung Blei-, Kupfer-, Zink- und Quecksilbersalze fällt (Cahours).

Baryum-Salimethol (gaultheriasaurer Baryt.) — $C^8(H^7Br)O^3$. — Blendend weisse, krystallinische Schuppen; bei der trocknen Destillation liefern sie normal-Anisol (Cahours).

Brom-Salimethol (salicylate de methylène monobromé). — $C^8(H^7Br)O^3$. — Lässt man Brom auf normal-S. einwirken, so erhält man je nach der Dauer der Reaktion 2 verschiedene Produkte. Das Einfachbrom-S. krystallisirt in Blättern oder in glänzenden Säulen, die im Wasser beinahe unlöslich sind und sich in Weingeist sehr leicht lösen. Es schmilzt bei 55°. In concentrirter Kalilauge löst es sich in der Kälte auf indem es eine Verbindung bildet, welche wahrscheinlich $C^8(H^6KBr)O^3$ enthält. In der Hitze erhält man normal-Methol und Bromkalium-Salicylat. Concentrirtes Ammoniak löst es auch nach und nach auf und verwandelt es in Brom-Salicylamid (Cahours).

Doppeltbrom-Salimethol (salicylate de methylène bibromé). — $C^8(H^6Br^2)O^3$. — Wird Brom-S. mit einem Ueberschusse von Brom behandelt, so liefert es Doppeltbrom-S., welches in ziemlich ansehnlichen Säulen krystallisirt. Diese Krystalle schmelzen bei 145° und verflüchtigen sich bei einer höheren Temperatur. Sie verhalten sich mit Kali wie die vorhergehende Gattung.

Doppeltchlor-Salimethol (salicylate de méthylène bichloré). — $C^8(H^6Cl^2)O^3$. — Chlor verhält sich genau wie Brom gegen normal-S. Mit einem Ueberschuss von Chlor bildet sich eine Substanz, welche aus kochendem Alkohol in farblosen prismatischen Nadeln krystallisirt, die bei 100° schmelzen und sich bei einer höheren Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen.

Nitro-Salimethol (indigotate de méthylène). — $C^8(H^7X)O^3$. — Behandelt man normal-S. mit rauchender Salpetersäure, so

erhitzt sich die Masse so bedeutend, dass ein Theil davon aus dem Gefässe geschleudert wird, wenn man es nicht sorgfältig abkühlt. Bei Anwendung dieser Vorsicht erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse von Nitro-S., welche man mit kochendem Wasser wascht und dann aus Alkohol krystallisiren lässt.

Im reinen Zustande stellt das Nitro-S. sehr feine, weisse oder schwachgelbe Nadeln dar, welche bei 90° schmelzen und sich bei mässiger Hitze ohne Zersetzung verflüchtigen. Kali und Natron lösen es sehr leicht auf; Ammoniak verwandelt es nach und nach in Nitro-Salicylamid. Kochende Kalilauge zersetzt es in normal-Methol und in Nitrokalium-Salicylat.

Behandelt man das Nitro-S. mit einem kleinen Ueberschusse von rauchender Salpetersäure, indem man gelinde erwärmt, so trübt sich die Flüssigkeit und es sinken ölartige Tropfen zu Boden. Dieses Oel erstarrt beim Erkalten, löst sich in kochendem Wasser auf und krystallisirt in feinen und langen Nadeln, welche $C^{16}H^{13}N^{3}O^{12}$ enthalten. Zersetzt man es durch kochendes Kali, so erhält man eine Lösung, welche durch Eisenoxydsalze nicht roth wird und kein Nitro-Salicylat enthält (Cahours).

Durch verlängertes Kochen mit Salpetersäure verwandelt sich das Nitro-S. in Dreifachnitro-Phenat (374).

Geschlecht Formobenzoïlat $R-^{8}O^{3}$.

451. Die Formobenzoïlate, welche mit den aus den GG. Anisat und Salimethol abgeleiteten Verbindungen isomer sind, zersetzen sich unter dem Einfluss oxydirender Körper in Kohlensäure und in Benzoïlol oder in normal-Benzoat:

$$C^8H^8O^3 + O = CO^2 + H^2O + C^7H^6O.$$

Normal-Formobenzoïlat (Formobenzoïlsäure). — $C^8H^8O^3$. — Um es zu erhalten dampft man ein Gemenge von rohem Bittermandelöl mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade ab; die trockene Masse wird mit Aether behandelt, welcher das normal-F. auflöst und den zugleich gebildeten Salmiak unge-

löst zurücklässt. Das Bittermandelöl enthält bekannterweise immer Blausäure, deren Bestandtheile zu der Bildung der Formobenzoïlsäure mitwirken:

$$C^7H^6O + CHN + 2H^2O = NH^3 + C^8H^8O^3.$$

Aus einer ätherischen Lösung setzt sich das normal-F. im krystallinischen Zustande ab. Wenn die Krystalle nicht ganz farblos sind, so kann man sie durch Thierkohle entfärben (Winkler).

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Schuppen von sehr saurem Geschmack, deren Geruch an den der Mandeln erinnert. Es schmilzt bei gelinder Wärme und verwandelt sich unter Entbindung von Wasser in ein gelbliches Oel; eine stärkere Hitze verkohlt es ([1]), wobei ein Geruch nach Benzoë oder nach Weissdornblüthen frei wird. Condensirt man die flüchtigen Produkte, so erhält man normal-Benzoïlol. Es zersetzt die kohlensauren Salze und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auf.

Beim Erhitzen seiner Lösung mit Mangansuperoxyd bildet sich Kohlensäure und normal-Benzoïlol. Mit Salpetersäure erwärmt entwickelt sie salpetrige Dämpfe, Kohlensäure und normal-Benzoïlol, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man Krystalle von Benzoësäure (Liebig).

Erhitzt man gelinde die Lösung dieser Säure in Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlenoxydgas (Laurent).

Kalium-Formobenzoïlat. — Im Wasser leicht lösliches Salz, welches schwer krystallisirt; Chlorgas verwandelt es in Benzoat.

Baryum-Formobenzoïlat. — $C^8(H^7Ba)O^3$. — Krystallisirt in kleinen, harten, farblosen Säulen.

Silber-Formobenzoïlat. — $C^8(H^7Ag)O^3$. — Weisses Pulver, welches man durch Auflösen in kochendem Wasser in ziemlich ansehnlichen Krystallen erhält (Winkler).

(1) Da die Formobenzoïlsäure nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, so könnte sie möglicherweise eine zweibasische, aus Benzoïn (14te Fam.) abgeleitete Säure, $C^{16}H^{16}O^6$, seyn.

Geschlecht Phtalid $R-^{12}O^3$.

452. Amid, gebildet durch Entwässerung des G. Phtalat.

Normal-Phtalid (wasserfreie Phtalin- oder Naphtalinsäure). — $C^8H^4O^3$. — Man erhält dieses Anhydrid durch Destillation des normal-Phtalats. Es krystallisirt in schönen elastischen Nadeln, deren Durchschnitt ein Rhombus von 52° und 128° ist. Es ist in Wasser schwer löslich; in der Siedhitze löst es sich darin auf, indem es sich wieder in normal-Phtalat umwandelt. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich, schmilzt bei 105° und krystallisirt beim Erkalten zu einer fasrigen Masse (Laurent).

Nach Marignac löst sich das normal-Phtalid unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vollständig in flüssigem Ammoniak auf; allein die Lösung liefert beim Verdunsten kein Ammoniak-Phtalat. Man erhält eine aus feinen und biegsamen Nadeln bestehende Masse, welche sich im Wasser zu einer schwach sauren Flüssigkeit auflöst (normal-Phtalamat).

Dreifachchlor-Phtalid (wasserfreie Chlorphtalissäure). — $C^8(HCl^3)O^3$. — Laurent hat diesen Körper durch trockne Destillation des Dreifachchlor-Phtalats erhalten. Er ist farblos und krystallisirt beim Schmelzen in Nadeln. Er verbindet sich mit Ammoniak zu einem Salze, welches salpetersaures Silberoxyd weiss fällt.

Nitro-Phtalid. — (Wasserfreie Phtalinsalpetersäure oder Naphtalinsalpetersäure). — $C^8(H^3X)O^3$. — Man erhält es durch Sublimation des Nitro-Phtalats. Es krystallisirt in langen weissen, im Wasser schwer löslichen Nadeln ([1]).

Geschlecht Metaldehyd RO^4.

453. Polymere Verbindung des normal-Acetols (233),

(1) Schunck hat durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë eine Säure erhalten, welche er *Chrysamminsäure* nennt und welche $C^8H^2N^2O^7 = C^8(H^2X^2)O^3$ zu erhalten scheint. Analyse: Kohlenstoff 39,8 (neues Atomg.) — Wasserstoff 1,2 — Stickstoff 11,8. — Berechnet: Kohlenstoff 40,3 — Wasserstoff 0,8 — Stickstoff 11,7. Schunck nimmt die Formel $C^{15}H^4N^4O^{13}$ an.

Produkt der Vereinigung von mehreren Atomen dieses Körpers (1).

Normal-Metaldehyd- — $C^8H^{16}O^4$. — Bewahrt man normal-Acetol in verschlossenen Glasröhren auf, so erleidet dieser Körper eine Molecularveränderung, deren Ursachen noch unbekannt sind; es bilden sich nämlich lange, durchsichtige, sehr glänzende Säulen darin, welche geruch- und geschmacklos sind, sich im Wasser nicht lösen, im Alkohol hingegen leicht löslich sind. Dieser Körper sublimirt sich bei 120°, ohne zuerst zu schmelzen, in sehr langen, seidenartigen Nadeln (Liebig). Sein Dampf condensirt sich in der Luft in wollartigen, sehr leichten Flocken (Fehling).

Unter anderen Umständen verwandelt sich das normal-Acetol in eine polymere Modification $C^6H^{12}O^3$ (2).

Geschlecht Suberat $R-^2O^4$.

454. Zweibasisches Salz, mit den GG. Oxalat (2te Fam.), Succinat (4te Fam.), Adipat (6te Fam.), Pimelat (7te Fam.) u. s. w. homolog; Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf fette Körper (GG. Stearat, Margarat, Oleat u. s. w.)

Destillirt man die S. mit einem Ueberschuss von Kalk, so liefern sie normal-Suberon (442).

Normal-Suberat (Korksäure). — $C^8H^{14}O^4$ (Bussy, Boussingault, Laurent). — Diese Säure, welche zuerst durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kork (3) (Rinde von *Quercus Suber*) erhalten wurde, lässt sich leichter mit Oli-

(1) Ich nehme vorläufig für das Metaldehyd die Formel $C^8H^{16}O^4$ an; dieser Körper siedet bei 120°, während das Elaldehyd $C^6H^{12}O^3$ = 2 Vol. bei 94° siedet.

(2) Ich habe vergessen diesen Körper in der sechsten Familie zu beschreiben. Man sehe die Zusätze am Ende dieses Bandes.

(3) Der Kork enthält einen wachsartigen Stoff, welcher sich wahrscheinlich durch verlängerten Einfluss von Salpetersäure in Korksäure verwandelt. (Man sehe 20te Fam. *G. Subericerin*). Die Rinde der Birke, des Kirschbaums und des Pflaumenbaums u. s. w. scheint denselben wachsartigen Körper zu enthalten; wenigstens liefern diese Rinden ebenfalls unreine Korksäure.

venöl (Laurent), oder mit Ricinusöl (Tilley), oder mit Talg- oder Mangarinsäure (Bromeis) darstellen. Man kocht diese fetten Körper bis zu vollständiger Lösung mit concentrirter Salpetersäure, verdampft dann den grössten Theil dieser Säure und lässt die Flüssigkeit ruhig stehen. Das normal-S. setzt sich als eine flockige Masse daraus ab, welche man auf einem Trichter mit kaltem Wasser auswascht. Die Einwirkung der Salpetersäure darf nicht zu lange fortdauern, weil sonst das normal-S. sich zerstören würde.

Dieser Körper stellt eine weisse Säure dar, welche man oft in harten regelmässigen Körnern erhält, deren Form ziemlich unbestimmt ist. Im trocknen Zustande ist sie schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse.

Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich; 100 Th. Wasser lösen bei 9° nur 1 Th. Säure auf; kochendes Wasser nimmt ungefähr die Hälfte seines Gewichtes davon auf. Ein Theil Säure löst sich in 0,87 Th. Alkohol auf; in Aether löst sie sich weniger leicht. Die Lösung röthet Lackmus schwach.

Bei einer hohen Temperatur destillirt sie ohne Veränderung und liefert ölartige Tropfen, welche zu langen Nadeln erstarren (1). Es bleibt ein schwacher Rückstand von Kohle in der Retorte.

Schmilzt man die Korksäure mit Kalihydrat, so liefert sie Wasserstoff ohne sich zu schwärzen und Schwefelsäure entbindet dann aus dem Rückstand eine flüchtige Säure, deren Geruch dem der Essigsäure nahe kommt.

Ihre wässrige Lösung fällt nur Bleizuckerlösung; der Niederschlag ist in Wasser und Alkohol vollkommen unlöslich. Die mit Ammoniak gesättigte Säure fällt Chlorbaryum-, Chlorstrontium- und Chlorcalcium-Lösung erst durch Zusatz von Alkohol. In neutralen Silber-, Quecksilber-, Zink- und Zinnlösungen bildet sie augenblicklich weisse Niederschläge; sie fällt schwefelsaures Kupferoxyd blaugrün und schwefelsaures Eisenoxyd rothbraun (Bromeis).

(1) Möglicher Weise ein Anhydrit mit normal-Succinid homolog (309)?

Doppeltnatrium-Suberat. — $C^8(H^{12}Na^2)O^4$. — Weisse, unkrystallisirbare Masse.

Doppeltsilber-Suberat. — $C^8(H^{12}Ag^2)O^4$. — Unlösliches weisses Pulver.

Doppeltblei-Suberat. — $C^8(H^{12}Pb^2)O^4$. — Man erhält es leicht durch Zersetzen des Ammoniaksalzes durch Bleizucker. Es existirt auch ein überbasisches Salz $[C^8(H^{12}Pb^2)O^4 + 2Pb^2O]$.

Geschlecht Succinalkohol $R^{-2}O^4$.

455. Doppeltalkoholischer Aether mit den GG. Oxalkohol, Suberalkohol u. s. w. homolog; mit dem G. Suberat isomer.

Normal-Succinalkohol (Bernsteinsäureäther). — $C^8H^{14}O^4$. — Durch Destillation eines Gemisches von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol und 5 Th. concentrirter Salzsäure erhält man ein gelbliches Oel, welches man durch Rectificiren über Bleioxyd reinigt (F. d'Arcet). Man erhält dasselbe Produkt durch Einleiten von trocknem salzsaurem Gas in eine Lösung von Bernsteinsäure in absolutem Alkohol (Cahours).

Sein spec. Gewicht ist 1,036; er siedet bei 214° und brennt mit gelber Flamme. Seine Dampfdichte ist gleich 6,22 gefunden worden.

Kalium entbindet Wasserstoff daraus und verwandelt ihn in Kalium-S.

Kalium-Succinalkohol. — $C^8(H^{13}K)O^4$. — Weiche, zähe, dunkelgelbe Masse. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sie sich in Kali und normal-Alkosuccinol.

$$C^8(H^{13}K)O^4 + H^2O = (KH)O + C^2H^6O + C^6H^8O^3.$$

Dreizehnchlor-Succinalkohol (Cahours's éther succinique perchloruré). — $C^8(Cl^{13})O^4$. — Leitet man Chlorgas in den vorhergehenden Körper während man ihn dem direkten Sonnenlichte aussetzt, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einer krystallinischen Masse, welche man zwischen Fliesspapier auspresst und dann aus Aether krystallisiren lässt. Das Produkt

ist schneeweiss und krystallisirt in kleinen Nadeln, welche sich leicht spalten. Es löst sich in Alkohol und in Aether, besonders leicht in der Wärme, auf, verändert sich aber nach und nach in diesen Lösungen. Es schmilzt zwischen 115 und 120°; bei der trocknen Destillation zersetzt es sich grösstentheils.

Geschlecht Fumaralkohol $R-^{4}O^{4}$.

456. Doppeltalkoholischer Aether.

Normal-Fumaralkohol (Fumarsäureäther). — $C^{8}H^{12}O^{4}$. — Dieser Aether stellt eine schwere, schwach aromatische Flüssigkeit dar und bildet sich bei der Destillation einer mit salzsaurem Gas gesättigten weingeistigen Lösung von Fumarsäure (Hagen).

Geschlecht Phtalat $R-^{10}O^{4}$.

457. Zweibasisches Salz. Oxydationsprodukt der GG. Naphtalen und Naphtessaren (10te Fam.) durch Salpetersäure:

$$C^{10}H^{16} + O^{8} = C^{2}H^{2}O^{4} + C^{8}H^{6}O^{4}$$

Normal-Phtalat (Phtalinsäure oder Naphtalinsäure). — $C^{8}H^{6}O^{4}$. — Kochende Salpetersäure greift das Vierfachchlor-Naphtessaren ([1]) nur langsam an; nach und nach löst sich dieser Körper unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen auf. Dampft man die Lösung ab um den grössten Theil der Salpetersäure zu verjagen, so setzt sich normal-P. ab., welches man mehrere Male aus kochendem Wasser krystallisirt. Die Mutterlauge enthält Oxalsäure. Man erhält dieselben Produkte durch Einwirkung von Salpetersäure auf normal-Naphtalen (Laurent).

Dieser Körper stellt Blättchen dar, welche zu runden Warzen gruppirt sind. Er ist in kaltem Wasser schwer löslich; in Alkohol und in Aether löst er sich leicht.

(1) Es bildet sich nach den Versuchen von Marignac in dieser Reaktion eine flüchtige Flüssigkeit, die ich schon beschrieben habe. Man sehe erste Familie *G. Formen.*

Bei der trocknen Destillation zersetzt er sich in Wasser und in normal-Phtalid.

Durch Destillation mit Kalk zersetzt er sich in kohlensaures Gas und in normal-Benzen (Marignac):

$$C^8H^6O^4 = 2CO^2 + C^6H^6.$$

458. *Ammoniak-Phtalat.* — $C^8H^6O^4.NH^3$. — Dieses Salz krystallisirt in Säulen, welche in vier- oder achtseitige Pyramiden auslaufen, bisweilen in sechsseitigen Tafeln. Es ist im Wasser leicht löslich; im Alkohol löst es sich schwer. Bei der Destillation zersetzt es sich in Wasser und in normal-Phtalamid (Laurent).

Doppeltkalium-Phtalat. — Sehr leicht lösliches, in kleinen Schuppen krystallisirendes Salz.

Doppeltbaryum-Phtalat. — Da dieses Salz sich kaum im Wasser auflöst so kann man es durch Vermischen einer Lösung von Chlorbaryum mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak-P. darstellen. Es krystallisirt in Schuppen.

Doppeltblei-Phtalat. — $C^8(H^4Pb^2)O^4$. — Man erhält es durch Vermischen von kochenden Lösungen von Ammoniak-P. und von Bleizucker in Form von weissen Schuppen (Laurent).

Doppeltsilber-Phtalat. — $C^8(H^4Ag^2)O^4$. — Durch Fällen einer kochenden Lösung von Ammoniak-P. durch salpetersaures Silberoxyd, erhält man dieses Salz als ein weisses, krystallinisches, leichtes Pulver (Marignac).

459. *Dreifachchlor-Phtalat* (Laurent's acide chlophtalisique). — $C^8(H^3Cl^3)O^4$. — Behandelt man das Sechsfachchlor-Naphtalen durch kochende Salpetersäure, so erhält man ausser Sechsfachchlor-Naphtalol (10te Fam.) eine wässrige Lösung, welche durch Concentration zu einem weissen, krystallinischen Brei erstarrt. Man sammelt die Masse auf einem Filter, drückt dieses zwischen Fliesspapier aus und löst das Produkt in kochendem Wasser auf, aus welchem es beim Erkalten in krystallinischen Körnern sich absetzt. Diese Körner sind in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, so wie auch in Alkalien leicht

löslich. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich dieser Körper in Wasser und in Dreifachchlor-Phtalid (452).

460. *Nitro-Phtalat* (Phtalinsalpetersäure). — $C^8(H^5X)O^4$. — Die Mutterlauge, welche nach der Einwirkung von Salpetersäure auf normal-Naphtalen, nachdem sich die Stickstoffgattungen des G. Naphtalen daraus abgesetzt haben, zurückbleibt, enthält Nitro-P. Um diesen Körper daraus darzustellen wird die Lösung zur Sirupconsistenz abgedampft, durch Wasser behandelt, die neue Lösung filtrirt und verdunstet. Die letzte Mutterlauge enthält auch normal-P.

Das nitro-P. setzt sich in gelben rhombischen Tafeln ab, welche aus einer schiefen Säule abgeleitet sind; allein durch Abstumpfung der spitzen Winkel des Rhombus werden diese Tafeln sechsseitig.

Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser viel schwerer; Alkohol und Aether lösen es mit Leichtigkeit.

Bei gelindem Erwärmen in einer Glasröhre liefert es ein Sublimat von Nitro-Phtalid und Wasser, durch rasches Erhitzen verkohlt sich die Masse unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen (Laurent und Marignac).

Nitrodoppeltammoniak-Phtalat. — $C^8(H^5X)O^4,2NH^3$. — Lässt man eine Auflösung von Nitro-P. in Ammoniak freiwillig verdunsten, so setzen sich glänzende Schuppen eines sauren Salzes ab, unter welchen man bisweilen dickere und weniger breite Krystalle eines neutralen Doppeltammoniak-Salzes findet; man kann sie leicht mit einer kleinen Zange trennen. Letzteres Salz krystallisirt in schiefen Säulen mit rhombischer Basis, deren stumpfe Winkel gewöhnlich durch Flächen ersetzt sind.

Dieses Salz gibt mit Chlorbaryum selbst in sehr verdünnter und kochender Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag; mit Chlorcalcium und Chlorstrontium einen weissen Niederschlag, welcher sich in verdünnten Lösungen nicht mehr bildet; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, Silberoxyd und Kupferoxyd weisse Niederschläge. Es fällt weder schwefelsaure

Talkerde noch schwefelsaures Eisenoxyd oder Kupferoxyd (Laurent).

Nitroammoniak-Phtalat (saures Salz). — $C^8(H^5X)O^4$, NH^3. — Marignac hat dieses Salz in Säulen, die mit vierseitigen Pyramiden zugespitzt waren, öfter noch in sechsseitigen rhombischen Tafeln erhalten. Bei 120° verliert es kein Wasser.

Nitrodoppeltsilber-Phtalat. — $C^8(H^3XAg^2)O^4$. — Der weisse Niederschlag, welchen man mit Silbersalzen und Nitrodoppeltammoniak-P. erhält, zersetzt sich plötzlich, wenn man ihn trocken erhitzt; man bemerkt selbst eine Lichterscheinung und eine schwache Explosion.

Geschlecht Mucimethol $R-^2O^8$.

461. Doppeltalkoholischer Aether.

Normal-Mucimethol (schleimsaures Melthyloxyd). — $C^8H^{14}O^8$. — Man erhält diesen Aether auf eine ähnliche Weise wie seine homologe Verbindung den normal Mucalkohol (10te Fam.). Er stellt einen farblosen, fixen und geschmacklosen Körper dar. Er krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol in Blättchen oder in platten sechsseitigen Säulen. Er löst sich sehr leicht in kochendem Wasser, und ist in kochendem Alkohol kaum löslich. Bei 163° zersetzt er sich bevor er schmilzt und verwandelt sich dann in eine schwarze Flüssigkeit, welche unter Aufblähen Kohlenwasserstoff entwickelt (Malaguti).

b) Stickstoffhaltige Verbindungen.

Geschlecht Conin $R-^1N$.

462. Alkaloïd, welches in allen Theilen des Schierlings (*Conium maculatum*) vorkommt.

Normal-Conin (Cicutin, Conicin). — $C^8H^{15}N$ [1]. —

(1) Ich habe Bd. I. S. 141 u. 143 aus einem Versehen die Formel $C^8H^{17}N$ gegeben. Die Analysen von Ortigosa geben etwas weniger Wasserstoff als die von ihm vorgeschlagene Formel $C^8H^{16}O$ erfordern würde.

Man erhält es durch Destillation der Schierlingsamen mit kalihaltigem Wasser; man erwärmt so lange als noch alkalische Dämpfe weggehen, sättigt das Destillat durch Schwefelsäure, verdunstet die Lösung zur Sirupdicke, und zieht den Rückstand durch alkoholisirten Aether aus. Das ätherische Extrakt wird eingetrocknet und dann mit Aetzkali in einer Retorte erwärmt; man erhält ein ölartiges Destillat, welches man durch Rectificiren reinigt. Man verfährt auf eine ähnliche Weise um dieses Alkaloïd aus den vor der Blüthezeit gesammelten Blättern oder Stengeln des Schierlings zu gewinnen; die Pflanze muss noch grün seyn und eine gewisse Höhe erreicht haben (Liebig).

Es ist ein farbloses und durchsichtiges Oel von durchdringendem, scharfem, höchst unangenehmem Geruch. Sein spec. Gewicht ist 0,89. Im reinen Zustande destillirt es bei 212° ohne Veränderung über. Es wirkt als ein heftiges Gift selbst in sehr geringen Gaben ($^1/_8$ Gran); sein Dampf verursacht Schwindel und Kopfweh.

An der Luft zersetzt es sich rasch, indem es braun wird; es löst sich schwer im Wasser, und zwar merkwürdiger Weise besser in der Kälte als in der Wärme auf; mit Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen vermischt es sich in allen Verhältnissen.

Seine Lösung reagirt entschieden alkalisch, Es bildet, wie Ammoniak, in Zinn- und Quecksilberoxydulsalzen und in Eisenoxydsalzen Niederschläge, ja es scheint sogar das Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben. Es reducirt die Silbersalze. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd gibt es einen im Wasser schwer löslichen Niederschlag, welcher sich hingegen leicht in Alkohol und in Aether löst (Ortigosa).

Versetzt man eine wässrige Lösung von normal-C. mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, so bilden sich nach und nach Octaëder, welche eine organische Verbindung enthalten. Das normal-C. neutralisirt die Säuren vollkommen; seine Salze krystallisiren nicht leicht und ihre wässrige Lösung zersetzt sich rasch beim Zutritt der Luft, unter Abscheidung von braunen Flocken; sie wirken als Gifte.

Chlor und Jod greifen das normal-C. an, trocknes; salzsaures Gas färbt es purpurroth und hintennach dunkelindigblau. Concentrirte Schwefelsäure erwärmt sich mit ihm, indem sie sich färbt; Salpetersäure greift es heftig an und färbt sich dunkelroth.

Chlorwasserstoff-Conin. — Grosse, farblose und durchsichtige Blätter, welche an feuchter Luft rasch zerfliessen. Ihre Lösung färbt sich beim Abdampfen an der Luft zuerst roth, dann dunkelindigblau (Liebig).

Chlorquecksilber-Conin. — Der durch Vermischen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit normal-C. erhaltene Niederschlag ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; diese Verbindung ist weiss, pulverig und zersetzt sich schon bei 100°, indem sie gelb wird.

Chlorplatin-Conin. — $C^8H^{15}N,HCl,PtCl^2$. — Man erhält es krystallisirt durch Zusatz von Platinchlorid zu einer weingeistigen Lösung von Chlorwasserstoff-C., es ist schön pomeranzengelb, löst sich im Wasser und nicht in Alkohol und in Aether (Ortigosa).

Geschlecht Indig $R—^{11}NO$.

463. Oxydationsprodukt des G. Indigogen (16te Fam.):

$$C^{16}H^{12}N^2O^2 + O = H^2O + 2C^8H^5NO.$$

Normal-Indig (blauer Indig, Indigotin). — C^8H^5NO (W. Crum, Dumas, Laurent). — Der käufliche Indig enthält ausser normal-I. fremde Stoffe beigemischt, deren Natur und Menge sehr verschieden sind: so z. B. einen braunen, harzartigen Stoff (Indigbraun), einen rothen Farbstoff (Indigroth), einen klebrigen Stoff, Thonerde, schwefelsauren Kalk u. s. w. Um den normal-I. daraus zu gewinnen wird das im Handel vorkommende Produkt einer gewissen Behandlung unterworfen, die in der Blaufärberei in der sogenannten Indigküpe vorgenommen wird, und die darin besteht, dass man mit einem Reduktionsagens den Indig auflöst und ihn in Indigogen verwandelt.

Unter den verschiedenen Küpen will ich besonders die

kalte Küpe oder die Vitriolküpe beschreiben; um sie zu bereiten digerirt man bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. gepulverten Indig, 2 Th. Eisenvitriol, 3 Th. gelöschten Kalk und 150 bis 200 Th. Wasser. Dieses Gemisch wird in einem verschlossenen Gefässe hingestellt und liefert eine gelbe Lösung, welche an der Luft reinen normal-I. absetzt. Um das Produkt vollkommen zu reinigen zieht man es mit Alkohol, Salzsäure und Wasser aus.

Das beste Verfahren ist durch Fritzsche vorgeschlagen worden; es beruht auf der Anwendung von Alkohol als Auflösungsmittel und von einem Gemisch von Traubenzucker und von Kali oder Natron als Reduktionsagens.

Gibt man Indig in eine weingeistige und kochende Lösung von Kali und versetzt das Gemisch mit einer weingeistigen und warmen Lösung von Traubenzucker, so wird der Indig reducirt und man erhält bei vollkommenem Abschluss der Luft eine Lösung, welche den Sauerstoff begierig verschluckt und normal-Indig im krystallinischen Zustande absetzt, indem sie alle Farben, vom Rothen und Violetten bis zum Blauen durchläuft. Nach vollendeter Oxydation bleibt eine braune Lösung, worin Krystalle von normal-I. suspendirt sind.

Fritzsche führt diese Operation folgendermaassen aus: In einer Flasche von 6 Liter Inhalt trägt er 125 Gr. käuflichen Indig in kochenden Weingeist zu 75 pCt. ein, und setzt dann 200 Gr. einer sehr concentrirten Lösung von Natron in kochendem Weingeist zu; er füllt dann die Flasche vollständig mit kochendem Weingeist an, schüttelt sie und lässt sie stehen. Die klare Flüssigkeit wird abgezogen und liefert durch Stehen an der Luft 60 Gr. krystallisirten Indig. Man reinigt das Produkt durch Waschen mit Alkohol und dann mit kochendem Wasser, bis die Flüssigkeit klar durch das Filter geht.

Der normal-I. ist ein dunkelblauer Körper, welcher durch Reibung ein kupferglänzendes metallisches Aussehen gewinnt. Er ist in Wasser, Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, Salzsäure und verdünnten Alkalien vollkommen unlöslich.

Wirft man etwas normal-I. auf ein dunkelrothglühendes

Platinblech, so verflüchtigt er sich als purpurrother Dampf; destillirt man ihn in verschlossenen Gefässen, so zersetzt er sich grösstentheils. Bei der trocknen Destillation liefert er eine kleine Menge unveränderte Substanz, Ammoniak-Cyanat und Cyanür, ein Brandöl, normal-Anilin (393) und viel Kohle.

Die Metamorphosen des normal-I. sind ausserordentlich zahlreich; Erdmann, Dumas, Fritsche und Laurent haben sie zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht. Ich habe anderswo (147) die Wirkung des Kali's schon angeführt. Wird roher Indig in schmelzendes Kali eingetragen, so entweicht viel Wasserstoffgas und Ammoniak; destillirt man nachher den Rückstand mit Schwefelsäure, so geht Valeriansäure über (Gerhardt) und je nach den Umständen Essigsäure (Muspratt); es ist übrigens wahrscheinlich, dass diese Produkte den fremden Beimischungen des rohen Indigs ihren Ursprung verdanken. In einem Versuche habe ich mit letzterem Ameisensäure und Blausäure erhalten. Oft condensirt sich in der Vorlage ein saurer in Nadeln krystallisirter Stoff, welcher Salicylsäure ist (Cahours).

Uebrigens verwandelt verdünnte Salpetersäure den normal-I. beim Sieden in Kohlensäure, Ammoniak, Nitrosalicyl- oder Indigsäure (422). Concentrirte Salpetersäure wirkt mit so grosser Heftigkeit auf ihn ein, dass die Masse sich bisweilen entzündet und explodirt. Bei gemässigter Reaktion bildet sich zuerst normal-Isatin und dann Dreifachnitro-Phenat (Picrinsalpetersäure und normal-Oxalat, da nun

$$C^8H^5NO + O = \underset{\text{normal-Isatin}}{C^8H^5NO^2}$$

so hat man auch

$$C^8H^5NO^2 + 2H^2O + O = CO^2 + NH^3 + \underset{\text{normal-Salicylat}}{C^7H^6O^3}$$

$$C^8H^5NO^2 + 3H^2O = C^2H^2O^4 + NH^3 + \underset{\text{normal-Phen.}}{C^6H^6O}$$

Man begreift dann leicht wie sich die Normalgattungen in stickstoffhaltige Gattungen umwandeln.

Chromsäure verwandelt den Indig ebenfalls in normal-I., allein es bildet sich zugleich Kohlensäure.

Schwefelsäure löst den Indig mit blauer Farbe auf und bildet zwei gepaarte Salze, welche ich weiter unten in den GG. Sulfindylat (8te Fam.) und Sulfopurpurat (16te Fam.) beschreiben werde.

Trocknes Chlorgas und I. reagiren nicht auf einander, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch selbst bei 100°. Wird hingegen Indig mit Wasser zu einem Brei angerührt und Chlorgas hindurchgeleitet, so bildet sich die Chlor- oder Doppeltchlor-Gattung des G. Isatin (463). Wässriges Chlor wirkt also zuerst als ein oxydirender Körper. Die Produkte, welche durch Einwirkung von Brom auf I. entstehen, sind den vorhergehenden vollkommen ähnlich und gehören auch zu dem G. Isatin.

Mehrere Reduktionskörper verwandeln den im Wasser vertheilten Indig in normal-Indigogen oder in weissen Indig; diese Umwandlung erfolgt durch Einwirkung von verwesenden Stoffen, von Eisenoxydul-, Manganoxydul- und Zinnoxydulsalzen in Gegenwart eines löslichen Alkali's u. s. w.; sie erfolgt auch durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von Traubenzucker u. s. w. Offenbar wird Wasser in diesen verschiedenen Reaktionen zersetzt; der normal-I. nimmt den Wasserstoff auf und der reducirende Körper den Sauerstoff; der Zucker z. B. verwandelt sich in Ameisensäure ([1]).

Geschlecht Isatin $R-^{11}NO^2$.

464. Oxydationsprodukt der GG. Indig und Indigogen,

(1) Da der blaue Indig von dem weissen nur durch H sich unterscheidet und da das Wasser H^2O enthält, so ist es klar, dass in allen Reaktionen C^8H^5NO sich immer in $2C^8H^6NO$ verwandeln muss. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass in meiner Schreibart $2C^8H^6NO = C^{16}H^{12}N^2O^2$ das wahre Aeq. des weissen Indigs ist. Solche Verdoppelungen kommen übrigens in den Reaktionen des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks und anderer Reduktionsmittel sehr häufig vor. Ich hätte also die Formel des Alloxantins verdoppeln und diesen Körper in die *achte Familie* versetzen sollen.

unter dem Einflusse der Salpetersäure oder Chromsäure oder des wässrigen Chlors:

$$C^8H^5NO + O = C^8H^5NO^2.$$

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verwandeln die Gattungen dieses G. in Gattungen des G. Isathyd (16te Fam.); Kali verwandelt sie in der Wärme in Gattungen des G. Isatat (466).

Normal-Isatin. — $C^8H^5NO^2$. — Laurent gibt für die Darstellung dieses Körpers folgende Methode an: Man pulvert 1 Kilogr. käuflichen Indig und rührt ihn in einer grossen Porcellanschaale mit Wasser zu einem sehr dünnen Brei an. Die Schaale wird gelinde erwärmt und gewöhnliche Salpetersäure unter beständigem Umrühren des Breis nach und nach hineingegossen. Es erfolgt ein ziemlich heftiges Aufbrausen, man fährt fort Säure zuzugiessen und das Gemenge zu kochen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Man braucht ungefähr 6 bis 700 Gr. Salpetersäure um den Indig vollkommen zu zerstören. Die Flüssigkeit ist dann gelb gefärbt und das Isatin mit einer grossen Menge eines braunen Stoffs verunreinigt. Man giesst nun mehrere Liter Wasser in die Schaale, bringt die Flüssigkeit zum Kochen und filtrirt sie heiss. Nach einigen Stunden setzt sich das Isatin in Form von kleinen röthlichen warzigen Krystallen ab. Die Mutterlauge wird auf den Rückstand der Filtration gegossen, aufs neue zum Sieden gebracht, filtrirt und diese Operationen zwei bis drei mal wiederholt. Die Krystalle werden durch Abwaschen mit Wasser, welches man mit einigen Tropfen Ammoniak vermischt hat gereinigt und dann aus reinem Wasser und aus Alkohol krystallisirt (Laurent).

Das normal-I. bildet bald dunkelrosenrothe, grosse Säulen bald kleine, gelbrothe, sehr glänzende Prismen (Erdmann).

Die Krystalle dieses Körpers sind denen des Chlor-I. sehr ähnlich; ihre Winkel sind jedoch nicht ganz dieselben. Sie gehören dem vierten Krystallsystem an und entstehen durch Verbindung einer senkrechten Säule mit rhombischer Basis und

abgestumpften spitzen Seitenkanten mit einer Säule, welche in zwei, symetrisch auf die Abstumpfungen der spitzen Seitenkanten aufgesetzte Flächen auslaufen. Diese Abstumpfungen machen die grösste Fläche aus. Der durch die Flächen der senkrechten Säulen gebildete Winkel ist von 133°,50′—55′ und der entsprechende der horizontalen Säule von 127°,15′—30′ (G. Rose).

Es ist farblos, an der Luft unveränderlich, in kaltem Wasser schwer löslich, löslicher in kochendem Wasser und in Alkohol. Seine Lösung röthet Lackmus nicht. Es ist schmelzbar und verbreitet gelbe, die Brust stark angreifende Dämpfe; beim Erkalten krystallisirt es zu einer strahligen Masse. Auf einem Platinblech erhitzt, verflüchtigt es sich grösstentheils ohne sich zu zersetzen; auch bei der Sublimation in einem Probierröhrchen hinterlässt es einen bedeutenden Rückstand von Kohle. Auf glühenden Kohlen verbreitet es denselben Geruch wie Indig unter gleichen Umständen (Laurent, Erdmann).

Aetzkali verwandelt das normal-I. in Kalium-I. und in der Wärme in Kalium-Isatat.

Ammoniak liefert mit Isatin verschiedene Produkte, deren Natur, je nach der Concentration des Ammoniaks und nach dem Anflösungsmittel des I. verschieden ist. Laurent hat durch diese Reaktion folgende Körper erhalten:

Durch 1 Aeq. Isatin gebildete Amide:

$$C^8H^5NO^2 + NH^3 = H^2O + C^8H^6N^2O \text{ Imesatin.}$$

Durch 2 Aeq. Isatin gebildete Amide;

$$2[C^8H^5NO^2] + NH^3 = H^2O + C^{16}H^{11}N^3O^3 \text{ Imasatin.}$$

$$2[C^8H^5NO^2] + NH^3 = C^{16}H^{13}N^3O^4 \text{ Isamat.}$$

$$2[C^8H^5NO^2] + 2NH^3 = H^2O + C^{16}H^{14}N^4O^3 \text{ Isamid oder Amasatin.}$$

Durch 3 Aeq. Isatin gebildete Amide:

$$3[C^8H^5NO^2] + NH^3 = H^2O + C^{24}H^{16}N^4O^5 \text{ Isatilim.}$$

$$3[C^8H^5NO^2] + 2NH^3 = 2H^2O + C^{24}H^{17}N^5O^4 \text{ Isatimid.}$$

Man erhält andere chlor- oder bromhaltige Gattungen der vorhergehenden GG. durch Behandlung der chlor- oder bromhaltigen Gattungen des G. Isatin durch Ammoniak. Die Bildung dieser zahlreichen Produkte ist übrigens höchst einfach; der

Wasserstoff des Ammoniaks wirkt immer als Reduktionskörper auf die Hälfte des Sauerstoffs des Isatins, es bildet sich Wasser und der Rückstand NH bleibt an der Stelle jedes hinweggenommenen Aeq. Sauerstoff ([1]). Chlor und Brom verwandeln das normal-I. in chlor- oder bromhaltige Gattungen desselben G.

Rauchende Schwefelsäure löst es auf indem sie sich braunroth färbt; in der Hitze wird diese Lösung rasch zersetzt.

Concentrirte Salpetersäure löst es bei gelinder Wärme in reichlicher Menge auf, und die braunrothe Flüssigkeit setzt es beim Erkalten in braunrothen Krystallen ab. In der Siedhitze tritt eine sehr heftige Reaktion ein, man erhält eine harzartige Materie und Oxalsäure. L a u r e n t hat keine Picrinsalpetersäure (Dreifachnitro-Phenat, 373) erhalten.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verwandeln das normal-I. in normal- oder doppeltschwefel-Isathyd (16te Fam.).

Kalium-Isatin. — $C^8(H^4K)NO^2$. — Uebergiesst man normal-I. mit sehr concentrirter Kalilauge, so löst es sich in Kälte zu einer dunkelrothvioletten Flüssigkeit auf. Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und bringt sie zum Sieden, so geht die Farbe ins hellgelbe über und die Lösung enthält dann Kalium-Isatat (L a u r e n t.)

Silber-Isatin (isatigsaures Silberoxyd), — $C^8(H^4Ag)NO^2$.

(1) Setzt man NH = *Am* und C^8H^5NO = △ so lassen sich die Verhältnisse zwischen allen diesen Produkten leicht hervorheben.

Säure.	Säure weniger H^2O.	Ammoniaksalz oder Säure + H^2*Am*.	Ammoniaksalz weniger H^2O oder Amid.
[ΔO],H^2O Isatinsäure.	[ΔO] Isatin.	[ΔO] H^2O,H^2*Am* Ammon.-Isatat.	[ΔO] H^2*Am* Ammon.-Isatin.
.	[Δ*Am*) Imesatin.		
[ΔO,Δ*Am*], H^2O Isaminsäure.	[ΔO,Δ*Am*.] Imasatin.	[ΔO,Δ*Am*] H^2O,H^2*Am* Ammon.-Isamat.	[ΔO,Δ*Am*] *Am* H^2 Isamid.
.	[ΔO,ΔO,Δ *Am*] Isatilim.		
	[ΔO,Δ*Am*,Δ *Am*] Isatimid.		

— Tropft man salpetersaures Silberoxyd in eine alkoholische, mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von normal-I., so bildet sich ein amorpher, rosenrother Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung.

Silberammoniak-Isatin. — $C^8(H^4Ag)NO^2,NH^3$. — Giesst man ammoniakhaltiges salpetersaures Silberoxyd in eine weingeistige Lösung von normal-I., die man mit viel Ammoniak versetzt hat, so bildet sich ein rother, krystallinischer Niederschlag.

Mit Chlor-I. erhält man durch salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak zwei Niederschläge, wovon der eine krystallinisch, der andere amorph ist und welche mit den vorhergehenden in ihrer Färbung übereinstimmen.

Kupferammoniak-Isatin. — $C^8(H^4Cu)NO^2,NH^3$. — Gibt man Ammoniak-I. in ammoniakhaltiges essigsaures Kupferoxyd, so bildet sich ein hellblauer Niederschlag, welcher 28,0 pCt. Kupfer enthält.

465. *Chlor-Isatin* (Chlorisatinas). — $C^8(H^4Cl)NO^2$. (Laurent, Erdmann). — Der rothgelbe Körper, welcher sich durch Einwirkung von Chlor auf den im Wasser vertheilten Indig in reichlicher Menge bildet, besteht aus einem Gemisch von Chlor- und von Doppeltchlor-I., welche man durch Krystallisation aus Alkohol scheidet, das Chlor-I. setzt sich zuerst ab (Erdmann).

Derselbe Körper bildet sich durch Einleiten von Chlor in normal-I., welches man in gelinde erwärmtem Wasser vertheilt hat.

Um das Produkt zu reinigen löst man es in kochendem Alkohol auf, woraus es beim Erkalten in blättrigen, sehr glänzenden Säulen krystallisirt (Laurent).

Das Chlor-I. krystallisirt in Säulen mit rhombischer Basis von 131°, deren Seitenkanten gewöhnlich stark abgestumpft sind. Diese Säulen laufen in zwei Flächen aus, deren Winkel 134°,12′ beträgt und die auf die Abstumpfungsflächen der spitzen Seitenkanten symetrisch aufgesetzt sind (G. Rose).

Es ist geruchlos und schmeckt bitter. Sein Staub greift

die Athemorgane an und erregt Niessen. Erhitzt man es an der Luft so schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und stösst gelbe Dämpfe aus, deren Geruch dem des brennenden Indigs ähnlich ist. Bei einer hohen Temperatur sublimirt es sich theilweise, während ein anderer Theil sich verkohlt.

In kaltem Wasser ist es beinahe unlöslich; in kochendem Wasser löst es sich leichter mit rothgelber Farbe. Sein bestes Auflösungsmittel ist Alkohol; seine Lösung ertheilt der Haut einen hartnäckig anhängenden unangenehmen Geruch. Es röthet Lackmus nicht (Erdmann).

Aetzkali ertheilt dem Chlor-I. eine dunklere Färbung und verwandelt es in Chlorkalium-I. Beim Erhitzen verschwindet die Farbe und die Flüssigkeit enthält dann Chlorkalium-Isatat.

Ammoniak verwandelt es in Chlor-Imesatin oder Doppeltchlor-Imasatin. Durch verlängerte Einwirkung von Chlor auf eine weingeistige Lösung oder von Doppeltchlor-I. bildet sich Doppeltchlor-Anilin (269). Mit Salpetersäure erhält man einen harzartigen Stoff, Oxalsäure und eine andere gelbe und krystallisirbare Säure (Erdmann).

Chlorsilber-Ammoniak-Isatin (chlorisatite d'argentammonium). — $C^8(H^3AgCl)NO^2,NH^3$. — Um dieses Salz darzustellen giesst man ammoniakhaltiges, salpetersaures Silberoxyd in eine weingeistige Lösung von Chlor-I. und von Ammoniak, es bildet sich ein rother krystallinischer Niederschlag.

Doppeltchlor-Isatin (Chlorisatines). — $C^8(H^3Cl^2)NO^2$. — (Laurent, Erdmann). Dieser Körper bleibt in der weingeistigen Mutterlauge, des Produktes der Einwirkung von Chlor auf Indig, woraus das Chlor-I. sich schon abgesetzt hat. Man reinigt es durch mehrere Krystallisationen aus Alkohol. Die Krystalle dieses Körpers sind kurze, glänzende, rosenrothe Nadeln oder Blättchen; man erkennt manchmal vierseitige Säulen darunter.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen sublimirt er sich theilweise, ein grosser Theil jedoch schmilzt zu einer schwarzen verkohlten Masse.

Das Doppeltchlor-I. ist in Wasser etwas löslicher als das

Chlor-I. In Alkohol löst es sich viel leichter. Diese Lösung verhält sich gegen Reagentien wie die des Chlor-I. (Erdmann).

Brom-Isatin. — Bildet sich durch Einwirkung des Broms auf Indig, jedoch in geringerer Menge als die folgende Gattung.

Doppeltbrom-Isatin (Bromisatines). — $C^8(H^3Br^2)NO^2$. — Dieser Körper bleibt in der Mutterlauge der weingeistigen Auflösung des durch Brom behandelten Indigs, nachdem das Brom-I. sich daraus abgesetzt hat (Erdmann). Man erhält ihn auch durch Behandeln des normal-I. mit Brom, so lange sich Dämpfe von HBr entwickeln. Man reinigt das Produkt durch Krystallisiren aus Alkohol; die erhaltenen Krystalle sind Säulen mit rectangulärer Basis (Laurent).

Doppeltbromkalium-Isatin (doppeltbromisatigsaures Kali). — $C^8(H^2KBr^2)NO^2$. — Es krystallisirt in schwarzen Schuppen, welche im durchfallenden Lichte blau erscheinen. Man erhält es durch gelindes Erwärmen des Doppeltbrom-I. in absolutem Alkohol und Zusatz von warmem weingeistigem Kali; es bildet sich augenblicklich ein schwarzer krystallinischer Brei dieses Salzes (Laurent).

Geschlecht Phtalamid $R-^{11}NO^2$.

466. Amid, mit dem G. Isatin isomer. Die normal-Gattung bildet sich durch Entwässerung des Ammoniak-Phtalats unter dem Einfluss der Hitze (457):

$$C^8H^6O^4,NH^3 = 2H^2O + C^8H^5NO^2.$$

Normal-Phtalamid (Phtalimid, Naphtalimid, oxyde d'imaphtalèse). — $C^8H^5NO^2$. — Bei der Destillation des Ammoniak-Phtalats (saures Salz) entweicht Wasser und es sublimiren sich sehr leichte Blättchen, deren Form unbestimmbar ist. Es bleibt keine Kohle in der Retorte (Laurent).

Das normal-P. ist vollkommen farblos, geschmacklos und in kaltem Wasser beinahe unlöslich. Kochendes Wasser löst es etwas auf. Beim Erkalten krystallisirt es in langen Nadeln. Es ist in kochendem Alkohol und Aether ziemlich löslich; aus letzterem setzt es sich durch freiwilliges Verdunsten in sechs-

seitigen Säulen ab, welche aus einem Rhombus, dessen Winkel 113° betragen, abgeleitet sind. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure; durch Verdünnen der Lösung mit Wasser setzt sich normal-Phtalat ab.

Kochendes, weingeistiges Kali verwandelt es in Ammoniak und in Doppeltkalium-Phtalat:

$$C^8H^5NO^2 + 2(KH)O = NH^3 + C^8(H^4K^2)O^4.$$

Silber-Phtalamid. — $C^8(H^4Ag)NO^2$? — Eine weingeistige Lösung von normal-Phtalamid fällt salpetersaures Silberoxyd nicht; allein durch Zusatz von Ammoniak bildet sich ein weisser pulverförmiger Niederschlag, welcher 41 pCt. Silber enthält (und wohl Phtalamat [470] sein könnte). Beim Erhitzen schmilzt es, indem es sich aufbläht; es bildet sich zuerst eine schwarze Masse, welche bei stärkerem Erhitzen eine schöne Canthariden-grüne Farbe annimmt; zugleich sublimirt sich normal-P. (Laurent).

Geschlecht Orcein $R^{-7}NO^3$.

467. Farbstoff der Orseille und des Lackmus; Produkt der gleichzeitigen Einwirkung von Wasser und von Ammoniak auf Orcin (447):

$$C^8H^8O^2 + O^2 + 2NH^3 = C^8H^9NO^3,NH^3 + H^2O.$$

Normal-Orcein. — $C^8H^9NO^3$? — Lässt man Orcin mit Ammoniak an der Luft stehen, so nimmt es nach und nach eine blutrothe Farbe an ohne dass Kohlensäure entweicht (Robiquet). Es bleibt Ammoniak-Orcein in dem überschüssigen Ammoniak gelöst; Essigsäure fällt das normal-O. als ein braunrothes Pulver aus dieser Lösung.

Dieser Körper kommt in der käuflichen Orseille (Kane's Beta-Orcein) mit einem ähnlichen anderen Farbstoff (Alpha-Orcein) vermischt vor, welcher sich nur durch 1 Aeq. Sauerstoff ([1]), von ihm unterscheidet. Er macht auch einen Bestandtheil des

(1) Die Formel $C^8H^9NO^2$ stimmt sehr gut mit Kane's Analysen von diesem Körper.

Lackmus aus, mit welchem man die Reagenspapiere [1] bereitet.

Es ist von schöner rother Farbe, löst sich schwer in kaltem Wasser und wird durch Zusatz eines neutralen Salzes vollkommen aus der gefärbten Lösung gefällt. Es löst sich leicht in Alkohol mit scharlachrother Farbe, und wird durch Wasser daraus gefällt. In Aether ist es kaum löslich. Kali und Ammoniak nehmen es leicht auf und bilden eine schöne, purpurrothe Flüssigkeit, woraus man den Farbstoff durch Kochsalz fällen kann. Seine Lösungen in den Alkalien geben mit Metallsalzen purpurrothe Lacke [2] von verschiedenem Ton, deren Glanz beim Trocknen theilweise verloren geht (Kane).

Eine ammoniakalische Lösung von O., welche mit Salzsäure schwach angesäuert ist, wird durch Eintauchen von einem Stück Zink vollkommen entfärbt; an der Luft nimmt sie ihre rothe Farbe wieder an, durch Zusatz von Ammoniak entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag, welcher an der Luft violett und zuletzt purpurroth wird (Luekorcein). Eine alkalische Lösung von Lackmus oder von Orseille wird durch Schwefelwasserstoff ebenfalls entfärbt (Kane).

Diese Reaktionen weisen auf eine Aehnlichkeit zwischen O. und dem blauen Indig hin.

Chlor-Orcein. — Wird Chlor mit Orcein, welches man im Wasser vertheilt oder in Ammoniak aufgelöst hat, in Berührung gebracht, so verändert sich die Farbe nach und nach und man erhält eine braungelbe, im Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Substanz. Aus Kane's Analysen lässt sich keine Formel für das Chlor-O. mit Sicherheit aufstellen.

(1) Kane's *Azolitmin* steht durch seine Zusammensetzung dem Orcein ganz nahe.

(2) Dumas hat ein mit salpetersaurem Silberoxyd dargestelltes Produkt analysirt. Kane hat andere mit Blei- und Kupfersalzen dargestellte Verbindungen untersucht; allein die Resultate beider Chemiker stimmen keineswegs miteinander überein.

Geschlecht Isatat $R-^9NO^3$.

468. Einbasisches Salz, mit dem G. Phtalamat isomer. Unter dem Einfluss des Kalihydrates nehmen die Gattungen des G. Isatin (K)HO auf und verwandeln sich in Gattungen des G. Isatat:

$$C^8H^5NO^2 + (K)HO = C^8(H^6K)NO^3.$$

Normal-Isatat (Isatinsäure). — $C^8H^7NO^3$. — Diese Säure lässt sich nicht leicht im freien Zustande darstellen. Vermischt man eine Lösung von Kalium-I. mit Salzsäure, so bildet sich zuerst kein Niederschlag, allein bei längerem Stehen setzen sich Krystalle von normal-Isatin ab:

$$C^8H^7NO^3 = H^2O + C^8H^5NO^2.$$

Ammoniak-Isatat. — $C^8H^7NO^3,NH^3$. — Dieses Salz scheint nur in Auflösung zu existiren; denn beim Trocknen scheidet es Wasser aus und verwandelt sich in Isamat;

$$2(C^8H^7NO^3,HN^3) = 2H^2O + NH^3 + C^{16}H^{13}N^3O^4.$$

Kalium-Isatat. — $C^8(H^6K)NO^3$. — Behandelt man normal-Isatin mit concentrirter Kalilösung, so löst es sich in der Kälte zu einer sehr dunklen, rothvioletten Flüssigkeit auf. Verdünnt man sie mit Wasser und bringt sie zum Sieden, so geht die Farbe ins Hellgelbe über. Beim Abdampfen der Lösung erhält man Kalium-Isatat in gelblichen Krystallen (Laurent, Erdmann).

Seine Lösung gibt mit concentrirtem Chlorbaryum einen Niederschlag, welcher sich mit verdünnten Lösungen nicht mehr bildet; mit Bleizucker einen gelben flockigen Niederschlag, welcher nach und nach ins Rothe übergeht.

Baryum-Isatat. — $C^8(H^6Ba)NO^3$. — Man erhält dieses Salz durch Kochen von normal-Isatin mit Barytwasser; die Reaktion erfolgt langsamer als mit Kali. Es stellt schwer lösliche Schuppen dar.

Silber-Isatat. — $C^8(H^6Ag)NO^3$. — Dieses Salz ist im

Wasser löslich und krystallisirt in schönen gelben Säulen. Um es darzustellen vermischt man kochende und ziemlich concentrirte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von Kalium-Isatat (Laurent, Erdmann).

469. *Chlor-Isatat* (Chlorisatinsäure, Chlorisatinassäure). — $C^8(H^6Cl)NO^3$. — Das Chlor-I. kann nicht isolirt werden; durch Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von Chlorkalium.I. erhält man Chlor-Isatin (Erdmann).

Chlorkalium-Isatat. — $C^8(H^5KCl)NO^3$. — Vermischt man eine Lösung von Chlor-Isatin mit Aetzkali, so entsteht augenblicklich eine dunkelrothe Färbung, welche nach einiger Zeit ins Blassgelbe übergeht. Wenn die Lösung etwas concentrirt ist, so setzt sie beim Erkalten Krystalle von Chlorkalium-I. ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt (Erdmann).

Es bildet hellgelbe, sehr glänzende Schuppen, oder platte vierseitige Nadeln. Es löst sich leicht im Wasser und ertheilt ihm eine hellgelbe Färbung. Sein Geschmack ist äusserst bitter. Beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich.

Chlorsilber-Isatat. — $C^8(H^5AgCl),NO^3$. — Man erhält es durch doppelten Austausch mit Chlorkalium-Isatat und mit salpetersaurem Silberoxyd.

Es ist ein hellgelber, in kochendem Wasser löslicher Niederschlag, welcher beim Erkalten in büschelförmigen Nadeln oder Dendriten von gelblicher Farbe krystallisirt (Erdmann).

Chlorbaryum-Isatat. — $C^8(H^5BaCl)NO^3 + aq.$ — Es krystallisirt in hellgelben, büschelförmigen, feinen Nadeln oder in dunkelgelben sehr glänzenden Blättchen.

Chlorblei-Isatat. — $C^8(H^5PbCl)NO^3 + aq.$ — Vermischt man essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd mit einer Lösung von Chlorkalium-I., so bildet sich ein gallertartiger glänzendgelber Niederschlag, welcher nach einigen Minuten, besonders beim Umrühren der Flüssigkeit, eine schöne scharlachrothe Farbe annimmt. Unter dem Mikroscop zeigt sich dieser gelbe Niederschlag pulverförmig, ohne die geringste Spur von Krystallisation und die rothen Flocken erweisen sich als Dendriten.

Letztere enthalten 1 Aeq. Krystallwasser, welches sie bei 160° verlieren.

Das mit Chlorkalium-S. und salpetersaurem Kupferoxyd gebildete Chlorkupfer-S. zeigt ganz dieselben Erscheinungen (Erdmann).

Doppeltchlor-Isatat (Doppeltchlorisatinsäure, Chlorisatinessäure). — $C^8(H^5Cl^2)NO^2$. — Versetzt man eine wässrige und concentrirte Lösung von Doppeltchlorkalium-I. mit einer Mineralsäure, so bildet sich ein gelber Niederschlag von Doppeltchlor-I. Dieser Körper ist viel beständiger als Chlor-I., lässt sich aber doch nicht leicht rein darstellen; denn beim Trocknen im luftleeren Raume verwandelt er sich leicht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in Doppeltchlor-Isatin und in Wasser.

Das Doppeltchlor-I. löst sich im Wasser mit hellgelber Farbe auf; bei 60° trübt es sich und setzt Doppeltchlor-Isatin ab (Erdmann).

Doppeltchlorkalium-Isatat. — $C^8(H^4KCl^2)NO^3 + aq.$ — Das Doppeltchlor-Isatin löst sich in der Kälte in Aetzkali mit dunkelrother Farbe auf. Durch Erhitzen des Gemenges verschwindet die Färbung und man erhält beim Erkalten eine Masse von gelben, glänzenden Blättchen, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Sie enthalten 6,4 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser, welches erst bei 130° vollkommen weggeht (Erdmann).

Doppeltchlorbaryum-Isatat. — $C^8(H^4BaCl^2)NO^3 + aq.$ — Glänzende, goldgelbe Nadeln, welche 5,5 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Doppeltchlorkupfer-Isatat. — $C^8(H^4CuCl^2)NO^3$. — Fällt man Doppeltchlorkalium-I. durch schwefelsaures oder salpetersaures Kupferoxyd, so erhält man zuerst einen reichlichen rothbraunen Niederschlag, welcher bald ins Grüngelbe und zuletzt ins Karmoisinrothe übergeht. Dieser Farbenwechsel wird durch die Krystallisation des Niederschlags in der Flüssigkeit bewirkt.

Doppeltchlorsilber-Isatat. — $C^8(H^4AgCl^2)NO^3$. — Man erhält es durch doppelten Austausch mit Doppeltchlorkalium-I.

und salpetersaurem Silberoxyd in Form eines hellgelben Niederschlags, welcher sich in viel kochendem Wasser löst. Es krystallisirt beim Erkalten in gelblichen, durchsichtigen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Beim Erhitzen an der Luft schmelzen sie zu einer braunen Masse, woraus sich Doppeltchlor-Isatin sublimirt (Erdmann).

Bromkalium-Isatat. — Es bildet sich schon in der Kälte, wenn man ein Gemisch von Brom-Isatin und von wässrigem Kali stehen lässt.

Doppeltbrom-Isatat. — Zersetzt man eine concentrirte Lösung von Doppeltbromkalium-I. durch Salzsäure, so fällt das Doppeltbrom-I. als ein gelbes, in einem Ueberschuss von Wasser lösliches Pulver nieder. Durch Austrocknen im luftleeren Raume verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Doppeltbrom-Isatin (Erdmann).

Doppeltbromkalium-Isatat. — $C^8(H^4KBr^2)NO^3 + aq.$ — Das Doppeltbrom-Isatin löst sich in Kali mit rother Farbe auf; nach einiger Zeit entfärbt sich das Gemisch und setzt Krystalle von Doppeltbromkalium-I. ab, welche 5,0 = 1 Aeq. Krystallwasser enthalten. Bei 155° geht dieses Wasser weg. Die Krystalle sind strohgelbe, glänzende Nadeln, welche im Wasser und Alkohol weniger löslich sind als Doppeltchlorkalium-I.

Das Doppeltbromkalium-I. gibt mit Metallsalzen dieselben Reaktionen wie dieses letztere Salz.

Geschlecht Phtalamat $R-^9NO^3$.

470. Amid, einbasisches Salz; Produkt der direkten Verbindung des normal-Phtalids (452) mit Ammoniak:

$$C^8H^4O^3 + NH^3 = C^8H^7NO^3.$$

Die Normalgattung verwandelt sich durch Sublimation in normal-Phtalamid (466):

$$C^8H^7NO^3 = H^2O + C^8H^5NO^2.$$

Das G. Phtalamat ist mit dem G. Isatat isomer.

Normal-Phtalamat (Naphtalamid, Phtalamid, Amaphtalesoxyd u. s. w.). — $C^8H^7NO^3$. — Nach Marignac löst sich die wasserfreie Phtalinsäure vollkommen in flüssigem Ammoniak auf, indem sie sich bedeutend erhitzt; allein die Lösung gibt beim Verdunsten kein Ammoniak-Phtalat; man erhält eine aus feinen, biegsamen Nadeln bestehende Masse, welche sich im Wasser zu einer schwach sauren Flüssigkeit auflösen. Dieser Körper (1) verliert bei 100° oder 120° Wasser und verwandelt sich in normal-Phtalamid, welches sich durch stärkeres Erhitzen sublimirt.

Erhält man seine wässrige Lösung einige Zeit lang im Sieden, so erhält man durch Verdunsten Ammoniak-Phtalat:

$$C^8N^7HO^3 + H^2O = C^8H^6O^4,NH^3.$$

Silber-Phtalamat. — $C^8(H^6Ag)NO^3$ (Marignac). — Versetzt man eine Lösung von normal-Phtalamat mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag. Bei Anwendung von siedenden Flüssigkeiten besteht der Niederschlag aus krystallinischen Schuppen. Er ist im Wasser vollkommen unlöslich, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich ohne zu explodiren.

Geschlecht Imesatin $R-^{10}N^2O$.

471. Amid; durch Einwirkung des Ammoniaks auf das G. Isatin gebildet:

$$C^8H^5NO^2 + NH^3 = H^2O + C^8H^6N^2O.$$

Normal-Imesatin. — $C^8H^6N^2O$. — Um diese Verbindung darzustellen löst man normal-Isatin in absolutem und kochendem Alkohol auf, man gibt sogar einen schwachen Ueberschuss von gepulvertem Isatin in die erwärmte Lösung, welche man mit trockenem Ammoniakgas sättigt. Das normal-Imesatin stellt geschmack- und geruchlose gerade Säulen mit rectangu-

(1) Marignac drückt die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $C^{16}H^{12}N^2O^5 = C^8H^6NO^{2\frac{1}{2}}$ aus; wahrscheinlich hatte er sich beim Austrocknen schon theilweise in Phtalamid verwandelt.

lärer Basis dar; kochender Alkohol löst es ziemlich leicht; Aether äusserst schwer. Erhitzt man es mit etwas Alkohol und Salzsäure, so löst es sich leicht auf und liefert Krystalle von Isatin und Salmiak; Kali bewirkt dieselbe Umwandlung (Laurent).

Chlor-Imesatin (Imechlorisatinas). — $C^8(H^5Cl)N^2O$. — Man erhält eine dem vorhergehenden Körper ganz ähnliche Verbindung durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Chlor-Isatin durch trocknes Ammoniakgas (Laurent).

Geschlecht Suberamid R^2N^2O.

472. Amid, mit den GG. Oxamid (2te Fam.), Succinamid (4te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Suberamid. — $C^8H^{16}N^2O^2$. — Wird normal-Suberimethol (10te Fam.) mit Ammoniak vermischt, so verwandelt es sich nach einigen Tagen in eine weisse, krystallinische Substanz. Leitet man einen Strom von Ammoniakgas in normal-Suberalkohol (12te Fam.), welchen man in absolutem Alkohol aufgelöst hat, so bildet sich eine kleine Menge eines krystallinischen Niederschlags, welcher dem vorhergehenden gleicht. Um diesen Körper zu reinigen wascht man ihn mit etwas Alkohol aus, löst ihn dann in Alkohol auf und lässt ihn krystallisiren (Laurent). Dieses Produkt ist noch nicht analysirt worden, besitzt aber wahrscheinlich die oben angegebene Zusammensetzung.

Geschlecht Alcyan RN^2O^4.

473. Die Doppeltchlor-Gattung bildet sich durch Einwirkung des Chlor-Cyanürs oder eines anderen Cyanürs und des Chlors auf normal-Alkohol:

$$2CHN + 3C^2H^6O + H^2O + Cl^{10} = C^8(H^{14}Cl^2)N^2O^4 + 8HCl.$$

Es bilden sich unter denselben Umständen Kohlensäure und Salmiak als Nebenprodukte.

$$CClN + 2H^2O = CO^2 + NH^3,HCl.$$

Doppeltchlor-Alcyan. — $C^8(H^{14}Cl^2)N^2O^4$. — Sättigt man eine alkoholische Lösung von Quecksilbercyanid durch trocknes Chlorgas, indem man die Flüssigkeit beständig durch kaltes Wasser abkühlt, so wird dieses Gas absorbirt; nach und nach setzt sich eine reichliche Menge von Salmiakkrystallen ab, während die Flüssigkeit sich erhitzt und kohlensaures Gas unter Brausen entbindet. Doppeltchlor-Alcyan und Quecksilberchlorid bleiben in der Lösung zurück. Man erwärmt die Flüssigkeit mit Wasser, welches den Salmiak und das Quecksilbersalz (Alembrothsalz, Verbindung von Quecksilberchlorid mit Salmiak) auflöst und das Doppeltchlor-A. als weisse glänzende Nadeln absetzt. Nimmt man kochendes Wasser so bilden sich die Krystalle langsam und werden um so schöner. 6 Unzen Quecksilbercyanid haben beiläufig 1 Unze Doppeltchlor-A. geliefert (Stenhouse).

Während man Chlorgas einleitet muss das Erhitzen der Flüssigkeit sorgfältig vermieden werden und es ist nöthig, das Einleiten des Gases zu unterbrechen, sobald sich kein Salmiak mehr absetzt; sonst bilden sich Nebenprodukte.

Ein weniger kostspieliges Verfahren besteht darin, dass man mit Kaliumeisencyanür Blausäure darstellt, welche man durch Alkohol verschlucken lässt und in die Lösung langsam Chlorgas einleitet, bis sich Krystalle von Salmiak zeigen und ein Aufbrausen von kohlensaurem Gas erfolgt.

Das Doppeltchlor-A. krystallisirt in langen farblosen und glänzenden Nadeln, dem schwefelsauren Chinin ähnlich. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 120° C. indem es sich theilweise sublimirt. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich; in Alkohol und in Aether löst es sich leicht.

Wässriges Kali zersetzt es unter Entwicklung von Ammoniak, während die Flüssigkeit zugleich dunkelbraun wird. Ammoniak wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Erwärmen löst sich das Doppeltchlor-A. auf und scheidet sich wieder ab, sobald die Lösung erkaltet. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es ebenfalls auf (Stenhouse).

Geschlecht Thein $R^{-6}N^4O^2$.

474. Alkaloïd kömmt im Kaffee, im Thee und in der Frucht von ***Paullinia sorbilis*** fertig gebildet vor.

Normal-Thein (Cafein, Guaranin). — $C^8H^{10}N^4O^2 + aq$. Um diesen Körper aus dem Thee darzustellen befolgt man am Besten folgende Methode ([1]): Man versetzt den heissen Aufguss von Thee mit einem kleinen Ueberschuss von Bleiessig, dann mit Ammoniak; kocht die Flüssigkeit einige Zeit lang und wascht den gebildeten Bleiniederschlag auf einem Filter sorgfältig mit warmem Wasser aus. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff gefällt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme concentrirt. Man erhält beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von beinahe völlig reinem normal-T. Durch Concentration der Mutterlauge erhält man eine neue Quantität Krystalle (Peligot).

Aus dem Kaffee gewinnt man diesen Körper durch ein ähnliches Verfahren.

Die Brasilianer bereiten mit den Körnern von ***Paullinia sorbilis*** eine Art Teig, das *Guarana*, welches sie gegen die Ruhr, gegen Harnbeschwerden und andere Krankheiten anwenden. Aus den Untersuchungen von Th. Mortier, welche durch

(1) Peligot hat mit verschiedenen Sorten Thee folgende Mengen Thein erhalten:

Hyson-Thee	3,40 pCt.	— 2,56
Sogen. Schiesspulver .	4,10 pCt.	— 2,20.

Nach den Beobachtungen von Robiquet und Boutron liefert 1 Kilogr. Kaffee aus der Martinique 3,58 Gr. Cafein, der Kaffee-Moka gibt 2,06, der Kaffee aus Cayenne 2,0 Gr.

Aus den Blättern von *Ilex paraguayensis* (Paraguay-Thee) hat Stenhouse beiläufig 0,13 pCt. Thein gewonnen.

Der Thee enthält 0,5 bis 1,0 pCt. eines sehr scharfen flüchtigen Oels, ferner 13 bis 18 pCt. Gerbstoff; ungefähr 25 pCt. einer stickstoffhaltigen, dem Casein ähnlichen Substanz und 10 pCt. einer gummiartigen Materie. Er hinterlässt 5—6 pCt. Asche. (Man sehe für das Nähere Peligot, *Ann. de Chim. et de Phys.* 3ième Ser. t. XI. p. 129). Das Guarana der Brasilianer ist ein Gemisch von Gerbstoff, von Gummi, von Amylon, von fettem Oel und von Thein.

Jobst, Berthemot und Dechastelus bestätigt wurden, ergibt sich, dass dieses Produkt ebenfalls Cafein enthält. Das gepulverte Guarana wird mit kochendem Alkohol ausgezogen und das Extrakt mit Kalkmilch oder mit Bleioxydhydrat versetzt; die Flüssigkeit wird nun abgegossen und der Alkohol abdestillirt. Den Rückstand vermischt man mit Wasser um etwas fettes Oel abzuscheiden, und dampft dann die Flüssigkeit zum Krystallisiren ab. Die Krystalle werden mit Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren gereinigt (Berthemot und Dechastelus).

Das normal-Thein krystallisirt in feinen Nadeln, welche der weissen Seide ähnlich sind. Es enthält 8,4 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser, welches erst bei 150° vollkommen weggeht (Mulder). Es besitzt einen schwach bittern Geschmack, schmilzt bei 178° und sublimirt sich bei 384° ohne Veränderung. Im unreinen Zustande zersetzt es sich theilweise durch die Hitze. Es löst sich in der Kälte, im Wasser und im Alkohol, weniger leicht in Aether. Kochendes Wasser löst es mit der grössten Leichtigkeit auf und die gesättigte Lösung gesteht in der Kälte zu einem Brei.

Seine wässrige Lösung wird durch Metalllösungen nicht gefällt. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt sie jedoch eine lösliche und krystallisirbare Verbindung.

Das T. ist ein schwaches Alkaloïd; seine salinischen Verbindungen sind schwer zu erhalten und zersetzen sich mit der grössten Leichtigkeit.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme. Kocht man es mit concentrirter Salpetersäure, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe und es bildet sich eine gelbe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von einem Tropfen Ammoniak eine purpurrothe Färbung annimmt, wie bei der Bildung des Silberoxyds; bei fortgesetztem Kochen wird die Flüssigkeit farblos, färbt sich nicht mehr durch Ammoniak und setzt beim Erkalten farblose Krystalle ab ([1]), während die Mutterlauge ein Ammoniaksalz enthält (Stenhouse).

(1) Stenhouse nennt diesen Körper *Nitro-Thein* (*Ann. der*

Aetzkali zersetzt es in der Wärme. Lässt man es mit Barytwasser kochen, so entbindet sich Ammoniak und es bildet sich kohlensaurer, ameisensaurer und cyansaurer Baryt (1) (Mulder).

Nitrosilber-Thein (Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd und von Thein). — $C^8H^{10}N^4O^2,NAgO^3$. — Diese Verbindung ist durch Peligot dargestellt worden.

Chlorwasserstoff-Thein (salzsaures Thein). — $C^8H^{10}N^4O^2$, HCl. — Um diesen Körper darzustellen muss man sehr concentrirte Salzsäure anwenden und die Flüssigkeit weder durch Wasser noch durch Alkohol verdünnen; sonst fällt man normal-Thein. Man wascht die Krystalle mit Aether ab. In heisser Luft verwittern sie leicht unter Verlust von Salzsäure (2). Es ist jedoch unmöglich die Salzsäure durch einen Strom von heisser Luft vollkommen auszutreiben (Herzog). Das trockne normal-Thein absorbirt 31 bis 35 pCt. salzsaures Gas (Mulder).

Chlorplatin-Thein. — $C^8H^{10}N^4O^2,HCl,PtCl^2$. — Das Chlorwasserstoff-Thein gibt mit Platinchlorid ein ziemlich beständiges Salz, welches man beim Vermischen der heissen Lösungen in kleinen pomeranzengelben Krystallen erhält (Stenhouse).

Schwefelsäure-Thein. Schwer krystallisirbares Salz (Herzog).

Chem. und der Pharm. Bd. XLV. S. 371 und Bd. XLVI. S. 229); es krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Krystallen und sublimirt sich ohne Veränderung. Kochendes Kali entwickelt Ammoniak daraus. Stenhouse hat daringefunden: Kohlenstoff 41,87—42,15 und Wasserstoff 4,24—4,28; eine qualitative Stickstoffbestimmung gab das Verhältniss $CO^2.N$:: 5 : 1.

(1) Ich glaube nicht, dass wirklich eine Bildung von Cyanat stattfindet. Mulder hat nur eine Silberbestimmung gemacht, ohne das Salz zu analysiren. Es ist übrigens unmöglich die Reaktion durch eine Gleichung auszudrücken, denn das Thein enthält viel mehr Wasserstoff als zur Bildung dieses Produktes nöthig wäre.

(2) Die Krystallform dieses schönen Salzes ist durch Herzog vollständig beschrieben worden (*Ann. der Pharm.* Bd. XXIX. S. 171).

c) Schwefelsäurehaltige Stickstoffverbindungen.

Geschlecht Sulfindylat $R-^{1}NSO^{4}$.

475. Einbasisches gepaartes Salz, Produkt der Paarung des blauen Indigs (463) mit Schwefelsäure.

$$C^{8}H^{5}NO + SH^{2}O^{4} = H^{2}O + C^{8}H^{5}NSO^{4}.$$

Rührt man blauen Indig mit rauchender Schwefelsäure an, so entbindet sich Wärme und es bildet sich eine blaue Lösung, welche normal-S. enthält; die Lösung erfolgt ebenfalls vollständig wenn man concentrirte Schwefelsäure anwendet und das Gemisch bis 50 oder 60^{0} erwärmt. Die Lösung ist dunkelblau und kann mit Wasser verdünnt werden ohne sich zu trüben; jedoch bleibt gewöhnlich, wenn man nicht einen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet, Purpurschwefelsäure als ein purpurrothes Pulver zurück, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist und sich in reinem Wasser mit blauer Farbe auflöst.

Die Sulfindylate sind alle blau, in Berührung mit Schwefelwasserstoff oder mit andern reducirenden Körpern entfärben sie sich unter Absatz von Schwefel.

Die alkalischen S. sind in den Auflösungen gewisser Salze unlöslich und lösen sich in reinem Wasser. Aetzkali löst sie in der Kälte mit gelber Farbe. Die durch eine Säure gesättigte Lösung wird wieder blau. Kocht man sie aber vorher, so entbindet sie Ammoniak und wird dann nicht mehr blau.

Normal-Sulfindylat (Indigschwefelsäure, schwefelsaurer Indig). — $C^{8}H^{5}NSO^{4}$. — Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Bei Berührung mit Schwefelwasserstoff entfärbt es sich unter Absatz von Schwefel; allein die Lösung wird an der Luft wieder blau.

Kalium-Sulfindylat (indigschwefelsaures Kali, W. Crum's Cerulin, löslicher Indig, blauer Carmin). — $C^{8}(H^{4}K)NSO^{4}$. — Man behandelt blauen Indig durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure, trennt die Pupurschwefelsäure durch das Filter

und sättigt die blaue Flüssigkeit durch essigsaures Kali. Der blaue Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit essigsaurem Kali gewaschen, bis die durchgehende Flüssigkeit anfängt sich blau zu färben, worauf man ihn mit Alkohol wascht um das Acetat zu entfernen (Dumas). Kaltes Wasser löst $^1/_{400}$ von Kalium-S., indem es sich dunkelblau färbt; kochendes Wasser löst es leicht, und aus der heissgesättigten Lösung setzt sich der Ueberschuss des Salzes in blauen Flocken ab. Im trocknen Zustande ist es kupferglänzend.

Erhitzt man Kalium-S. in verschlossenen Gefässen mit Kalkwasser, so wird es grün und nach und nach purpurroth, unter Bildung von neuen noch nicht untersuchten Produkten ([1]).

Baryum-Sulfindylat. — $C^8(H^4Ba)NSO^4$ (Dumas). — Um dieses Salz darzustellen löst man Kalium-Sulfindylat in viel kochendem destillirtem Wasser auf, versetzt die Lösung mit Chlorbaryum, filtrirt die Flüssigkeit kochend uud wascht das Filter mit kochendem Wasser. Das gebildete Baryum-S. ist in den kochenden Flüssigkeiten löslich genug um sie stark zu färben; in der Kälte löst es sich weniger leicht, so dass die Lösungen von einem Tag auf den andern zu einer Art Gallerte gestehen (Dumas).

Blei-Sulfindylat. — Flockiges dunkelblaues Salz, welches man durch Fällen des Kalium-S. durch essigsaures Bleioxyd erhält.

(1) Berzelius hat unter dem Namen *Viridin-Schwefelsäure*, *Purpurin-S.*, *Flavin-S.*, *Fulvin-S.* und *Rufin-S.* verschiedene grüne, rothe oder gelbe Produkte beschrieben, welche aus der Zersetzung der Sulfindylate hervorgehen. Er nimmt ebenfalls an, dass die Lösung des Indigs in Schwefelsäure zwei Säuren enthält, *Indigschwefelsäure* und *Indigunterschwefelsäure*, deren Salze durch eine ungleiche Löslichkeit sich von einander unterscheiden sollen. Taucht man Wolle in eine Lösung von Indig in Schwefelsäure so entfärbt sich die Flüssigkeit und die Wolle nimmt eine schöne blaue Farbe an, welche weder durch Wasser noch durch Alkohol verschwindet; sie löst sich in kohlensaurem Ammoniak und die zur Trockne eingedampfte Flüssigkeit gibt nach Berzelius zwei Salze, wovon das eine, im Alkohol unlösliche, das indigschwefelsaure und das andere, lösliche, das indigunterschwefelsaure ist.

Geschlecht Isatosulfit $R^{9}NSO^{5}$.

476. Einbasisches gepaartes Salz, gebildet durch Paarung der schwefligen Säure mit verschiedenen Gattungen der GG. Isatin oder Isatat, unter dem Einfluss der wässrigen Alkalien:

$$C^8H^5NO^2 + (KH)O + SO^2 = C^8(H^6K)NSO^5.$$

Concentrirte Alkalien entbinden aus den I. schwefligsaures Gas, und es wird Isatin oder Isatat frei.

Kalium-Isatosulfit. — $C^8(H^6K)NSO^5 + 3$ aq. — Schwefligsaures Gas übt keine Wirkung auf normal-Isatin aus; löst man aber das Isatin in Kali auf und sättigt die Lösung mit schwefligsaurem Gas, so erhält man durch Abdampfen ein in breiten Blättern krystallisirtes Salz. Eine Lösung von Kalium-Isatat liefert dasselbe Produkt. Man kann endlich das Kalium-I. auch durch Kochen von gepulvertem normal-Isatin mit doppelt-schwefligsaurem Kali bis zu vollständiger Lösung darstellen (Laurent).

Das Kalium-I. ist ein schwach gelb gefärbtes Salz, welches im Wasser ziemlich löslich ist und in langen, mässig glänzenden Blättern krystallisirt. Es ist neutral, löst sich in kochendem Alkohol ziemlich leicht, kaum in kaltem. Seine Lösungen sind gelb; trocken erhitzt wird es rothgelb, bläht sich auf und entwickelt Wasser. Bei stärkerer Hitze schwärzt es sich und es entweicht eine rothe Flüssigkeit, welche zu einer amorphen Masse gesteht. Jod zersetzt es in der Siedhitze, es fällt normal-Isatin nieder und es bildet sich Schwefelsäure. Chlorgas zersetzt es ebenfalls unter Bildung dieser Säure; es setzt sich aber Chlor- oder Doppeltchlor-Isatin ab, je nachdem das Chlor mehr oder weniger lang eingewirkt hat.

Behandelt man eine kochende Lösung von Kalium-I. mit Salzsäure, so entweicht augenblicklich schwefligsaures Gas unter Brausen und es fällt normal-Isatin nieder:

$$C^8(H^6K)NSO^5 + HCl = KCl + SO^2 + H^2O + C^8H^5NO^2.$$

Seine Lösung fällt weder Chlorbaryum, Chlorstrontium und

Chlorcalcium noch essigsaures Kupferoxyd; salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd bringen darin Niederschläge von schwefligsauren Salzen und von Isatin hervor (Laurent).

Ammoniak-Isatosulfit. — $C^8H^7NSO^5,NH^3$. — Um es darzustellen kocht man normal-Isatin mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak und concentrirt die Lösung durch Abdampfen. Das Ammoniak-I. stellt kleine rhombische hellgelbe Tafeln dar, welche sich in kaltem Wasser schwer und in kochendem Wasser sehr leicht lösen (Laurent).

Chlorkalium-Isatosulfit (chlorisatinasulfite de potasse). — $C^8(H^5ClK)SO^5$. — Um es darzustellen leitet man einen Strom von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von Chlorkalium-Isatat. Durch Abdampfen der Lösung erhält man ein strohgelbes, blättrig-fasriges Salz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Säuren zersetzen es, indem sie Chlor-Isatat fällen und schwefligsaures Gas entbinden (Laurent).

Doppeltchlorkalium-Isatosulfit (chlorisatinésulfite de potasse). — $C^8(H^4Cl^2K)NSO^5$. — Kleine gelbe Nadeln, welche man durch Kochen von Doppeltchlor-Isatin mit doppeltschwefligsaurem Kali erhält.

Doppeltbromkalium-Isatosulfit (bromisatinésulfite de potasse). — $C^8(H^4Br^2K)NSO^5$. — Leitet man schwefligsaures Gas in eine Lösung von Doppeltbromkalium-Isatat so erhält man einen gelben, im Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Neunte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der neunten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der neunten Familie und anderer Familien.
Elaïlen $R+^{2}$.	Kohlenwasserstoff.	Normal-Elaen nimmt Cl^{2} auf und gibt Doppeltchlor-Elaïlen.	?
Elaen R.	Kohlenwasserstoff.	?	Trockne Destillation der Hydroleinsäure (18te Fam.)
Campholen $R-^{2}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Campholsäure (10te Fam.)
Cumen $R-^{6}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Cuminsäure (10te Fam.) scheidet CO^{2} aus.
Valeron RO.	Aceton.	?	Zersetzung des valeriansauren Kalks (5te Fam.) durch die Hitze.
Peruvin $R-^{8}O$.	?	Normal-Cinnamol nimmt H^{2} auf?	?
Cinnamol $R-^{10}O$.	Aldehyd.	?	Zimmtöl.
Benzalkohol $R-^{8}O^{2}$	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Benzoësäure (7te Fam.)
Cinnamat $R-^{10}O^{2}$.	Einbasisches Salz.	Normal-Cinnamol nimmt O auf.	?
Coumarin $R-^{12}O^{2}$.	?	?	In den Tonkabohnen.
Anisomethol $R-^{8}O^{3}$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Anissäure (8te Fam.) durch Holzgeist.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der neunten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der neunten Familie und anderer Familien.
Salialkohol $R-{}^{8}O^{3}$	?	?	Aetherification der Salicylsäure (7te Fam.)
Coumarat $R-{}^{10}O^{3}$.	Einbasisches Salz.	Das G. Coumarin nimmt $H^{2}O$ auf.	?
Pimelimethol $R-{}^{2}O^{4}$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Pimelinsäure (7te Fam.) durch Holzgeist.
Pyrotartralkohol $R-{}^{2}O^{4}$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Brenzweinsäure (5te Fam.) durch Alkohol.
Citraconalkohol $R-{}^{4}O^{4}$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Citraconsäure (5te Fam.)
Terebalkohol $R-{}^{4}O^{4}$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Terpenthinsäure (7te Fam.)
Veratrat $R-{}^{8}O^{4}$.	Einbasisches Salz.	?	Im Sabadillsamen.
Lecanorin $R-{}^{10}O^{4}$.	Einbasisches Salz?	?	In verschiedenen Flechten.
Teretinat $R-{}^{4}O^{5}$.	Zweibasisches Salz.	?	Terpenthinöl (10te Fam.) zerlegt sich durch Einwirkung von Bleioxyd in Teretinat und in Formiat.
Tartramylat $R-{}^{2}O^{6}$	Einbasisches, gepaartes Salz.	?	Paarung der Weinsäure (4te Fam.) mit normal-Amylol (5te Fam.)

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der neunten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der neunten Familie und anderer Familien.
Sulfocumenat $R-{}^{6}SO^{3}$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Normal-Cumen paart sich mit Schwefelsäure.	?
Sulfocinnamat $R-{}^{10}SO^{5}$.	Zweibasisches gepaartes Salz.	Zimmtsäure paart sich mit Schwefelsäure.	?
Sulfocamphorat $R-{}^{10}SO^{6}$.	Zweibasisches gepaartes Salz.	?	Normal-Camphorid (10te Fam.) löst sich in $SH^{2}O^{4}$ unter Ausscheidung von CO.
Chinolein $R-{}^{9}N$.	Alkaloïd.	?	Einwirkung von Kali auf Chinin, Cinchonin, u. s. w.
Hippurat $R-{}^{9}NO^{3}$.	Einbasisches Salz.	?	Im Harne.

a) Stickstofffreie Verbindungen.

Geschlecht Elaïlen R+².

477. Kohlenwasserstoff, mit den GG. Aetherilen (222), Butyrilen (296) u. s. w. homolog.

Doppeltchlor-Elaïlen (Elaylchlorür) — $C^9H^{18}Cl^2$. — Normal-Elaen verbindet sich in der Kälte mit Chlorgas und bildet Doppeltchlor-Elaïlen, eine ölartige schwere Flüssigkeit, deren Geruch ziemlich angenehm ist und dem des Anisöls sehr ähnlich ist (Fremy).

Geschlecht Elaen R.

478. Kohlenwasserstoff; mit den GG. Aetheren (225), Butyren (297), Paramilen (345), Oleen (366) u. s. w. homolog.

Unterwirft man normal-Hydroleat (18te Fam.) der trocknen Destillation, so liefert es kohlensaures Gas, Wasser, Aetheren, Oleen und normal-Elaen:

$$C^{18}H^{36}O^3 = CO^2 + H^2O + C^2H^4 + C^6H^{12} + C^9H^{18}.$$

Normal-Elaen. — C^9H^{18}. — Um das normal-E. ganz rein von Oleen zu erhalten muss man es lange auf 100° erhitzen und dann mehrere Male destilliren. Es enthält gewöhnlich kleine Mengen eines Brandöls, welches man durch Destillation über Kali entfernt (Fremy).

Das normal-Elaen ist farblos, im Wasser unlöslich, im Alkohol und im Aether löslich. Es besitzt einen durchdringenden Geruch, brennt mit schöner heller Flamme, siedet gegen 110° und ist leichter als Wasser. Seine Dampfdichte ist durch zwei Versuche gleich 4,488—4,071 gefunden worden. Die Formel $\frac{C^9H^{18}}{2}$ erfordert 4,338.

Concentrirte Schwefelsäure scheint keine Wirkung auf dasselbe auszuüben, Chlor verwandelt es in Doppeltchlor-Elaïlen.

Geschlecht Campholen R^{-2}.

479. Kohlenwasserstoff, Produkt der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf normal-Campholat (10te Fam.).

$$C^{10}H^{18}O^2 = H^2O + CO + C^9H^{16}.$$

Normal-Campholen. — C^9H^{16}. — Flüssigkeit, welche bei 135° siedet. Ihre Dampfdichte ist gleich 4,353 = 2 Vol. gefunden worden (Delalande).

Geschlecht Cumen R^{-6}.

480. Kohlenwasserstoff, mit den GG. Benzen (369), Benzoen (405) u. s. w. homolog.

Normal-Cuminat (10te Fam.), scheidet unter dem Einfluss des Aetzkalks oder des Aetzbaryts CO^2 aus:

$$C^{10}H^{12}O^2 = CO^2 + C^9H^{12}.$$

Normal-Cumen. — C^9H^{12}. — Unterwirft man ein inniges Gemenge von 6 Th. krystallisirter Cuminsäure (10te Fam.) und von 24 Th. Aetzbaryt der trocknen Destillation, so geht eine vollkommen durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem balsamischem Geruch über, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigt. Ihr Siedpunkt liegt bei 151°,4. Ihre Dampfdichte ist gleich 3,96 gefunden worden. Sie ist im Wasser unlöslich, im Alkohol hingegen, im Aether und in flüchtigen Oelen leicht löslich.

Salpetersäure greift das normal-Cumen in der Kälte nicht an; in der Wärme bildet sich mit concentrirter Säure ein Oel, welches schwerer ist als Wasser; bei verlängertem Sieden erhält man einen krystallisirten Körper. Mit rauchender Schwefelsäure liefert es Cumenschwefelsäure (Gerhardt und Cahours).

Pelletier und Walter haben unter dem Namen *Retinylen* einen Kohlenwasserstoff beschrieben, welcher dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt, wie das normal-C. Destillirt man Colophonium bei Rothglühhitze in Gasapparaten, so geht ausser gasförmigen Kohlenwasserstoffen

ungefähr 30 pCt. eines braunen oder schwarzen Oels über, welches unter dem Namen *braisec* bekannt ist. Bei der Destillation liefert dieses Produkt verschiedene Kohlenwasserstoffe; zwischen 130° und 160° geht ein Produkt über (*vive essence*), welches ausser Retinaphta (405) das Retinylen von Pelletier und Walter enthält. Diese Chemiker beschrieben diesen letzten Körper als ein vollkommen flüssiges Oel; spec. Gew. 0,87, Siedpunkt bei 150°. Es enthält C^9H^{12}. Seine Dampfdichte ist gleich 4,244 gefunden worden, also etwas höher als die, welche wir für normal-C. gefunden haben (die Formel $\frac{C^9H^{12}}{2}$ entspricht 4,12); dieser Umstand ist wahrscheinlich der Beimischung einer kleinen Menge eines andern Kohlenwasserstoffes zuzuschreiben, welcher durch blosse Destillation nicht vollkommen entfernt werden kann.

Geschlecht Valeron RO.

481. Aceton, mit den GG. Aceton (3te Fam,), Butyron (7te Fam.) u. s. w. homolog; Produkt der trocknen Destillation des Calcium-Valerats (349):

$$2C^5(H^9Ca)O^2 = CO^2,Ca^2O + C^9H^{18}O.$$

Normal-Valeron. — $C^9H^{18}O$. — Löwig hat diesen Körper durch trockne Destillation der Valeriansäure mit einem Ueberschuss von Kalk erhalten. Durch Rectificiren über Kalk erhält man ihn rein.

Das normal-Valeron stellt eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, welcher an den der Valeriansäure erinnert. Es ist leichter als Wasser und löst sich darin nicht auf; es löst sich hingegen sehr leicht in Aether und in Alkohol (Löwig).

Geschlecht Peruvin.

482. Wässriges Kali verwandelt normal-Cinnamol in normal-Cinnamat und in normal-Peruvin (Fremy).

$$2C^9H^8O + (KH)O = C^9(H^7K)O^2 + C^9H^{10}O.$$

Normal-Peruvin. — $C^9H^{10}O$ (1). — Lässt man normal-Cinnamol (Cinnamein) mit sehr concentrirter Kalilauge in Berührung, so verändert sich nach und nach sein Aussehen, indem es dick und zuletzt ganz fest wird; die Reaktion erfolgt ohne Gasentwicklung. Um eine vollständige Zersetzung zu bewirken müssen beide Körper während 24 Stunden in Contact bleiben; wird nach dieser Zeit die Masse mit Wasser behandelt, so löst sich der grösste Theil als Kalium-Cinnamat auf, und das normal-P. schwimmt oben auf (Fremy). Man kann auch concentrirtes weingeistiges Kali anwenden. Die Mischung liefert eine Seife, welche sich im Wasser auflöst. Salzsäure scheidet Flocken von Zimmtsäure daraus, welche mit öligem P. vermischt sind; beim Erhitzen kommt diess Oel auf die Oberfläche; es ist übrigens immer mit Zimmtsäureäther vermischt, welcher im Wasser untersinkt und viel flüchtiger ist als normal-P. (Plantamour).

Dieser Körper ist leichter als Wasser und löst sich darin in kleiner Menge auf; er ist in Alkohol und in Aether auflöslich und besitzt einen ziemlich angenehmen Geruch.

Salpetersäure greift ihn leicht an und bildet etwas normal-Benzoïlol (Fremy).

Geschlecht Cinnamol $R-^{10}O$.

483. Aldehyd. Es existirt fertig gebildet in Zimmt- und Cassiaöl, und wahrscheinlich auch in Peru- und Toluibalsam; es oxydirt sich leicht und verwandelt sich in Cinnamat, in Benzoat oder in Benzoïlol.

Im Handel kommen zwei verschiedene Sorten Zimmtöl vor, wovon die eine, mit unangenehmem, wanzenartigem Geruch, aus China, die andere, viel geschätztere, aus Ceylon be-

(1) Fremy und Plantamour scheinen feuchtes Peruvin analysirt zu haben. Ihr Ueberschuss von Wasserstoff scheint daher zu rühren. Ihre Formel ist $C^9H^{12}O$. Meine Formel habe ich nach Mulders Analysen berechnet (*Repert. de Chim.* t. III. p. 20.), welche dieser Chemiker über das Produkt der Einwirkung von Kali auf Cassiaöl und auf Zimmtöl ausgeführt hat.

zogen wird. Beide enthalten jedoch dieselben Bestandtheile nur in verschiedenen Verhältnissen; sie bestehen hauptsächlich aus zwei ölartigen Substanzen ([1]), normal-C., welches schwerer ist als Wasser und die Eigenschaft besitzt, mit concentrirter Salpetersäure eine feste Masse zu bilden und ein leichteres Oel, welches zu dem G. Camphen (10te Fam.) zu gehören scheint. Letzterer Körper bildet sich nur in kleiner Menge. Ausser diesen zwei Bestandtheilen enthält das Zimmtöl noch Zimmtsäure und ein Harz, welche aus der Einwirkung der Luft auf die ölartigen Stoffe herrühren.

Peru- und Toluibalsam scheinen dieselben Körper zu enthalten, nur herrscht das Harz darin vor. Fremy's *Cinnamein* ([2]) ist offenbar mehr oder weniger unreines normal-C.; Deville's *Tolen* ([3]) ist der Kohlenwasserstoff $C^{16}H^{16}$ des G. Camphen. Das Harz, welches in die Zusammensetzung dieser Balsame eingeht, ist wahrscheinlich ein Produkt der langsamen Oxydation an der feuchten Luft, des ursprünglich darin enthaltenen normal-C. Ich werde es in der 18ten Fam. unter dem Namen

(1) Schüttelt man Zimmtöl mit Barytwasser so löst dieses das schwere Oel (norm-Cinnamol) auf, während das leichtere Oel oben auf schwimmt und durch Destillation getrennt werden kann (Blanchet und Sell). Das rohe Oel ist analysirt worden; es siedet bei 220°. Mulder hat darin gefunden: Kohlenst. 81,5—82,7, Wasserst. 6,9—7,4 und berechnet die Formel $C^{20}H^{22}O^{2}$, welche offenbar ohne allen Werth ist, da es sich um ein Gemisch handelt.

(2) Ueber Cinnamein sind folgende Analysen angestellt worden:

	Fremy	Plantamour	Deville
Kohlenst.	78,7-79,5 (al. Atomg.)	80,8 (al. Atg.)	79,96-81,12 (n. Atg.)
Wasserst.	6,1- 6,5	6,2	7,62-8,83

Die Formel $C^{9}H^{8}O$ erfordert Kohlenst. 81,8, Wasserst. 6,1. Keiner von diesen Chemikern führt an ob das Cinnamein mit Salpetersäure erstarrt oder nicht.

(3) Deville nimmt für diesen Körper die Formel $C^{24}H^{36}$ an, welche aber weder durch die Dampfdichte noch durch die Analyse der Zersetzungsprodukte controlirt worden ist. $C^{10}H^{16}$ erfordert: Kohlenst. 88,4, Wasserst. 11,6. Deville hat gefunden Koslenst. 88,58—88,62, Wasserst. 11,35—11,30. Er hatte übrigens nur sehr wenig Substanz zu seiner Verfügung.

Toluretin beschreiben. Es enthält nach Deville $C^{18}H^{20}O^{5}$ d. h. 2 Aeq. normal-C., 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff.

$$2[C^9H^8O + H^2O] + O = C^{18}H^{20}O^5.$$

Normal-Cinnamol (oxydirtes Zimmtöl, Cinnamylhydrür, Toluiöl, Cinnamein). — C^9H^8O. — Um es vollkommen rein zu erhalten benützt man seine Eigenschaft mit Salpetersäure eine feste Verbindung zu bilden; das rohe Zimmtöl wird also nach und nach mit dieser Säure vermischt und das Gemisch an einem trockenen Orte stehen gelassen. Die Masse wird dann auf Filtrirpapier gelegt, welches sich mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff tränkt. Die durch das Wasser zersetzten Krystalle liefern das normal-C. vollkommen rein. Dieser Körper erstarrt augenblicklich mit Salpetersäure, während das käufliche Zimmtöl nie ganz erstarrt und manchmal erst nach einigen Stunden fest wird (Dumas und Peligot).

Wenn, wie ich vermuthe, Peru- und Toluibalsam denselben Körper enthalten (Cinnamein), so kann man denselben nach dem Verfahren von Richter daraus darstellen. Der Balsam wird mit Kalilauge geschüttelt (1 Th. Balsam, 1 Th. Kalilauge und 1 Th. Wasser); es bildet sich so eine feste Seife, welche sich vollständig im Wasser auflöst (2 Th.) und sich nach einigen Minuten in zwei Schichten trennt, wovon die obere das in Rede stehende Oel ausmacht (1).

Das normal-C. ist etwas schwerer als Wasser; im reinen Zustande ist es farblos; an der Luft wird es aber rasch gelb, indem es sich verharzt und sauer wird; der Sauerstoff wird hierbei aufgenommen und es bildet sich Zimmtsäure.

$$C^9H^8O + O = C^9H^8O^2.$$

(1) Das so bereitete Cinnamein hat bei der Analyse Plantamours Zahlen gegeben, welche ziemlich genau der Formel C^9H^8O entsprechen. Der Wasserstoff stimmt vollkommen, der Kohlenstoff ist etwas schwach, aber Plantamour hat versäumt seine Verbrennung durch einen Strom von Sauerstoffgas zu vervollständigen.

Dieselbe Säure existirt in altem Zimmtöl oder in Zimmtwasser, welches der Luft ausgesetzt war.

Plantamour gibt für den Siedpunkt des Toluiöls 305° an; dieses Oel geht ohne Veränderung über; es ist jedoch zu bemerken, dass die Flüssigkeit früher ins Sieden geräth und dass der Siedpunkt erst bei 305° constant bleibt.

Wird normal-Cinnamol mit heisser Salpetersäure behandelt, so bildet sich normal-Benzoïlol und wenn man die Einwirkung der Säure erschöpft, findet man in dem Rückstande Benzoat (Dumas und Peligot). Bleisuperoxyd gibt ungefähr dieselben Reaktionen wie Salpetersäure (Fremy).

Kocht man es mit einer Lösung von Chlorkalk so bildet sich Benzoat (Dumas und Peligot).

Chlorgas gibt zuerst eine flüssige Verbindung, welche durch Zusatz von concentrirter Kalilauge zu einer festen Masse gesteht. Diese Eigenschaft verschwindet bei verlängerter Einwirkung des Chlors, wenn sich Vierfachchlor-C. bildet (Dumas und Peligot). Durch gleichzeitigen Einfluss der Hitze und des Chlors erhält man ebenfalls Chlor-Benzoïlol (Fremy).

Digerirt man Zimmtwasser bei 0° mit Jod und Jodkalium so bildet sich nach Abjohn eine krystallisirbare Verbindung, welche $C^9H^8O + 6J + KJ$ enthält; dieser Körper krystallisirt aus Alkohol und aus Aether, durch Wasser wird er zersetzt unter Ausscheidung von normal-C.

Ammoniakgas verwandelt das normal-C. in Krystalle von normal-Hydrocinnamid (Karls, Dumas und Peligot, Laurent):

$$3C^9H^8O + 2NH^3 = 3H^2O + C^{27}H^{24}N^2.$$

Eine Lösung von Kali oder von Baryt löst das normal-C. auf; durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet es sich unverändert aus der Flüssigkeit ab. Wird normal-C. (Cinnamein) mit sehr concentrirter Kalilauge vermischt, so bildet sich im Wasser lösliches Kalium-Cinnamat und ein unlösliches

Oel, welches Fremy *Peruvin* genannt hat (482). Ich denke mir den Vorgang dieser Reaktion auf folgende Weise:

$$2C^9H^8O + (KH)O = C^9(H^7K)O^2 + C^9H^{10}O.$$

Die Reaktion scheint mit weingeistigem Kali noch besser von Statten zu gehen (Plantamour). Schmilzt man normal-C. mit Kalihydrat, so bildet sich Cinnamat unter Entwicklung von Wasserstoffgas

$$C^9H^8O + (KH)O = C^9(H^7K)O^2 + H^2.$$

Das normal-C. absorbirt viel salzsaures Gas (1 Aeq.) indem es eine grüne Farbe annimmt und immer dicker wird (Dumas und Peligot). Schwefelsäure wirkt selbst in der Kälte auf normal-C. und verwandelt es in einen harzartigen Stoff, welcher $C^9H^{10}O^2$, d. h. normal-C. mit einem Aeq. Wasser verbunden, enthält (1).

Es ist bekannt, dass Zimmtöl bei einigen Graden unter 0 erstarrt und dann erst bei $+ 5^0$, oder selbst noch später, wieder flüssig wird; diese Eigenschaft verdankt es wahrscheinlich dem normal-C. Fremy hat in Cinnaméin die Gegenwart einer kleinen Menge eines krystallisirten Körpers beobachtet, welcher sich daraus absetzt wenn man dasselbe stark erkältet; er nennt diesen Stoff *Metacinnamein*. Derselbe ist wahrscheinlich eine polymere Verbindung, welche sich durch Vereinigung mehrerer Atome normal-C. bildet. Er enthält übrigens ebenfalls C^9H^8O und wird durch Kali in Cinnamat verwandelt (2).

484. *Nitro-Cinnamol* (salpetersaures Zimmtöl). — C^9H^8O, NHO^3, oder vielleicht $C^9(H^9X)O$ + aq. — Man erhält es in schiefen Säulen mit rhombischer Basis, welche manchmal 2 bis 3 Zoll lang werden. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle erhalten sich einige Stunden lang, zerstören sich aber durch die geringste Erhöhung der Temperatur oder durch die Feuchtigkeit der Luft. Behandelt man sie mit Wasser, so setzen

(1) Nach Fremy $C^{54}H^{60}O^{12} = 6C^9H^{10}O^2$.

(2) Plantamour hat kein Metacinnamein erhalten, selbst nicht durch Abkühlen seines Produktes bis $- 12^0$.

sie reines normal-C. ab, welches augenblicklich durch Salpetersäure erstarrt (Dumas und Peligot).

Bewahrt man diese Verbindung in schlecht verschlossenen Flaschen auf, so liefert sie nach einigen Tagen eine rothe Flüssigkeit, welche den dem normal-Benzoïlol eigenthümlichen Geruch besitzt. Ammoniakgas bildet mit Nitro-C. salpetersaures Ammoniak und ein rothes Harz. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf; Wasser fällt Zimmtsäure aus der Lösung (Mulder).

Vierfachchlor-Cinnamol (chloro-cinnose). — $C^9(H^4Cl^4)O$. — Destillirt man normal-C. mehrere Male in Chlorgas, so erhält man zuletzt lange, weisse, vollkommen flüchtige Nadeln. Diese Krystalle schmelzen bei gelinder Wärme und sublimiren sich ohne Veränderung; sie lösen sich in Alkohol auf. Concentrirte und kochende Schwefelsäure verändert sie nicht; man kann sie ohne Zersetzung in einem Strome von trocknem Ammoniakgas verflüchtigen (Dumas und Peligot).

Es bilden sich vor diesem Körper mehrere flüssige Substanzen, wovon eine mit Kalilauge erstarrt.

Geschlecht Benzalkohol $R^{-8}O^2$.

485. Einalkoholischer Aether; mit den GG. Benzomethol (8te Fam.), Cumimethol (11te Fam.), Cuminalkohol (12te Fam.) u. s. w. homolog. Man erhält die normal-Gattung durch die gewöhnlichen Methoden oder durch Einwirkung von Chlor-Benzoïlol (408) auf normal-Alkohol:

$$C^7(H^5Cl)O + C^2H^6O = HCl + C^9H^{10}O^2.$$

Normal-Benzalkohol (Benzoëäther, benzoësaures Aethyloxyd). — $C^9H^{10}O^2$. — Um ihn darzustellen destillirt man ein Gemisch von 4 Th. gewöhnlichem Alkohol, 2 Th. krystallisirter Benzoësäure und 1 Th. concentrirter Salzsäure; man kann durch mehrere Cohobationen beinahe die ganze Menge der Benzoësäure in die Aetherverbindung überführen. Sobald die übergehende Flüssigkeit durch Wasser getrübt wird wechselt man die Vorlage. Das Produkt wird durch Waschen mit Wasser und

mit kohlensaurem Natron gereinigt und zuletzt über Bleiglätte destillirt.

Man erhält diesen Aether auch durch Erhitzen bei gelinder Wärme eines Gemenges von gleichen Theilen normal-Alkohol und Chlor-Benzoïlol.

Der normal-Benzalkohol ist farblos und besitzt einen aromatischen sehr angenehmen Geruch. Sein spec. Gew. ist 1,0539 bei 10°,5. Er siedet bei 209° und destillirt ohne Veränderung über; seine Dampfdichte ist gleich 5,407 gefunden worden (Dumas und Boullay).

Er ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber in der Wärme etwas darin auf. Im Alkohol löst er sich in allen Verhältnissen.

Er löst viel Benzoësäure auf und erstarrt bei 21° wenn er damit gesättigt ist.

Aetzkali verwandelt ihn nach und nach in Kalium-Benzoat und in normal-Alkohol.

Destillirt man ihn über geschmolzenem Chlorzink, so entwickelt er viel Chlor-Acetengas (Chlorwasserstoffäther) und liefert Zink-Benzoat, welches sich bei einer höheren Temperatur ebenfalls zersetzt unter Bildung von Benzoësäure und von normal-Benzen (Gerhardt).

$$C^9H^{10}O^2 + ZnCl = C^2(H^5Cl) + C^7(H^5Zn)O^2.$$

Leitet man bei einer Temperatur von 60° oder 70° Chlorgas in normal-Benzalkohol so erhält man eine chlorhaltige Flüssigkeit und Chlor-Benzoïlol (Malaguti). Diese letztere Verbindung ist wahrscheinlich ein Nebenprodukt, welches unter dem Einfluss von HC*l* entsteht, denn

$$C^9H^{10}O^2 + 2HCl = H^2O + C^7(H^5Cl)O + C^2(H^5Cl).$$

Geschlecht Cinnamat $R-^{10}O^2$.

486. Einbasisches Salz, Oxydationsprodukt des G. Cinnamol (483):

$$C^9H^8O + O = C^9H^8O^2.$$

Destillirt man die Cinnamate mit Salpetersäure so entbinden sie salpetrige Dämpfe und normal-Benzoïlol.

Normal-Cinnamat (Zimmtsäure). — $C^9H^8O^2$. — In altem Zimmtöl setzt sich dieser Körper oft in grossen, prismatischen Krystallen ab. Man stellt ihn durch Schmelzen des Zimmtöls mit geschmolzenem Kali und Fällen des Kalium-C. durch eine Säure dar. Man kann auch Toluiöl oder Peruöl in weingeistigem Kali auflösen, zur Trockne abdampfen, den Rückstand durch kochendes Wasser aufnehmen und das normal-C. durch Salzsäure fällen. Man reinigt es durch neue Krystallisationen aus Wasser, in welchem es weniger löslich ist als Benzoësäure und daher beim Erkalten vor dieser Säure krystallisirt.

Man erhält die Zimmtsäure in perlmutterglänzenden vollkommen farblosen Blättchen oder in sehr ansehnlichen Säulen. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 293°, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich; Alkohol löst sie sehr leicht auf (Dumas und Peligot).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Nitro-C., wenn die Mischung sorgfältig abgekühlt wird; im entgegengesetzten Falle entwickeln sich salpetrige Dämpfe und man erhält Bittermandelöl und zuletzt Benzoësäure oder Benzoësalpetersäure (Mulder, Marchand).

Rauchende Schwefelsäure verwandelt sie in Zimmtschwefelsäure (501), Chlor und Brom greifen sie ebenfalls an (Herzog).

Destillirt man sie mit einem Ueberschuss von kaustischem Baryt oder Kalk so verwandelt sie sich in normal-Cinnamen (Gerhardt und Cahours).

$$C^9H^8O^2 = CO^2 + C^8H^8.$$

Beim Erhitzen mit braunem Bleisuperoxyd entwickelt sie einen Geruch nach bittern Mandeln und liefert Blei-Benzoat (Stenhouse).

Durch Destillation mit einem Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und von Schwefelsäure liefert sie Bittermandelöl (E. Simon).

Blei-Cinnamat. Körniges krystallinisches Pulver.

Silber-Cinnamat. — $C^9(H^7Ag)O^2$. — Im Wasser beinahe unlösliche Flocken (Dumas und Peligot).

Die zimmtsauren Alkalien sind im Wasser leicht löslich ([1]).

487. *Nitro-Cinnamat* (Zimmtsalpetersäure). — $C^9(H^7X)O^2$. — Um diesen Körper zu erhalten zerreibt man normal-C. mit Salpetersäure welche rein von salpetriger Säure seyn muss und vorher abgekühlt worden ist, damit die Temperatur des Gemisches nicht über 60° steigt. Man übergiesst das Produkt mit Wasser um den Ueberschuss von Salpetersäure zu entfernen und trägt den Rückstand in kochenden Alkohol ein. Beim Erkalten krystallisirt das Nitro-C. vollkommen heraus und wird durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt (Mitscherlich).

Das Nitro-C. ist farblos, manchmal zeigt es einen Stich ins Gelbe; seine Krystalle sind so klein, dass es schwer ist ihre Form zu bestimmen. Es schmilzt gegen 270° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Ueber 270° geräth es ins Sieden und zersetzt sich.

Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, kochendes Wasser löst es nur in geringer Menge auf. In Alhohol ist es viel weniger löslich als normal-C. Es zersetzt die Carbonate unter Aufbrausen.

Nitrokalium-Cinnamat. — Warzenförmige, leicht lösliche, neutrale Krystalle, welche beim Erhitzen explodiren.

Nitromagnesium-Cinnamat. — Warzenförmige, leicht lösliche Krystalle.

Die löslichen Cinnamate liefern mit Blei-, Silber- und andern Metalllösungen pulverförmige Niederschläge.

Nitrosilber-Cinnamat. — $C^9(H^6XAg)O^2$. — Pulverförmiger, im Wasser schwer löslicher Niederschlag. Bei vorsichtigem Erhitzen zersetzt er sich augenblicklich, indem er reines metallisches Silber zurücklässt (Mitscherlich).

(1) Herzog hat eine Art Monographie der Cinnamate mitgetheilt (*Archiv der Pharm.* Bd. XX. S. 159.) Da er aber keine Analysen gegeben hat, so kann ich seine Resultate nicht benützen.

Geschlecht Coumarin $R-^{12}O^{2}$.

488. Dieses G. ist noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden. Seine Normalgattung existirt fertig gebildet in den Tonkabohnen (*Diptetrix odorata,* Willsdr.) und in kleiner Menge in den Blumen von *Melitotus officinalis.*

Normal-Coumarin. — $C^9H^6O^2$? — Um es darzustellen zerschneidet man die Tonkabohnen in kleine Stückchen und zieht sie mit kaltem Alkohol von 36° aus. Die Flüssigkeit wird zur Sirupconsistenz eingedampft und zum Erkalten hingestellt. Das normal-Coumarin krystallisirt dann in kleinen gelblichen Säulen, welche man durch Umkrystallisiren reinigt.

Nach dieser Methode dargestellt ist es vollkommen weiss, schmilzt bei 50° C. und siedet bei 270° ohne sich zu zersetzen. Es besitzt einen sehr angenehmen aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack. Sein Dampf übt auf das Gehirn einen sehr energischen Einfluss aus. Seine Krystalle sind hart und knirschen unter den Zähnen (Delalande). Es ist in kaltem Wasser kaum löslich; kochendes Wasser nimmt es in ziemlich beträchtlicher Menge auf und setzt es beim Erkalten in sehr feinen Nadeln ab (1).

Es löst sich ohne Veränderung in verdünnten, selbst kochenden Säuren auf. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es augenblicklich. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Nitro-C, bei längerem Sieden in Dreifachnitro-Phenat (373).

Es fällt essigsaures Bleioxyd nicht. Chlor und Brom greifen es an und liefern mit ihm weisse krystallinische Verbindungen; weingeistiges Jod verwandelt es in einen krystallinischen, bronzegrünen Stoff mit goldenem Schimmer.

Antimonsuperchlorid gibt mit ihm gelbe Krystalle, in deren Zusammensetzung Chlor und Antimon eingehen.

Kalilösung löst es rasch auf und macht seinen Geruch verschwinden; Säuren fällen es unverändert aus dieser Lösung.

(1) Delalande drückt die Zusammensetzung des Coumarins durch $C^{18}H^{14}O^4 = C^9H^7O^2$ aus; die Analyse hat für den Wasserstoff gegeben 4,4—4,7—4,8—4,7. Delalande's Formel erfordert 4,8, die meinige 4,1.

Concentrirte und kochende Kalilauge verwandelt es in Coumarat (491); geschmolzenes Kali verwandelt es in Salicylat unter Entwicklung von Wasserstoffgas (Delalande); in dieser Reaktion entsteht wahrscheinlich auch Oxalat, denn:

$$C^9H^6O^2 + H^2O = C^9H^8O^3$$
$$C^9H^8O^3 + 4H^2O = C^7H^6O^3 + C^2H^2O^4 + 4H^2.$$

Nitro-Coumarin. — $C^9(H^5X)O^2$? — Wird normal-C. nach und nach in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen, so löst es sich darin beinahe augenblicklich und ohne Gasentwicklung auf; durch Zusatz einer grossen Quantität Wasser setzt sich ein flockiger, schneeweisser Körper ab. Dieses Produkt scheint sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen; es löst sich in kochendem Alkohol auf und krystallisirt daraus in kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche durch Kali in der Kälte roth gefärbt werden. Erhitzt man sie mit Kali so entwickelt sich Ammoniak und die Mischung wird immer dunkler (Delalande).

Geschlecht Anisomethol $R-^8O^3$.

489. Einalkoholischer Aether mit dem G. Anisalkohol (10te Fam.) homolog; mit dem G. Salialkohol isomer (490).

Normal-Anisomethol (Methylen-Anisat). — $C^9H^{10}O^3$. — Vollkommen neutraler Aether, welchen man mit Anissäure und mit Holzgeist darstellt (Cahours).

Geschlecht Salialkohol $R-^8O^3$.

490. Einalkoholischer Aether, mit dem G. Salimethol (450) homolog.

Normal-Salialkohol (Salicylsäureäther). — $C^9H^{10}O^3$. — Man erhält diesen Aether leicht durch Destillation eines Gemisches von 2 Th. absolutem Alkohol, $1\frac{1}{2}$ Th. krystallisirter Salicylsäure und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure. Es ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von lieblichem Geruch, welche gegen 225^0 siedet. Sie ist im Wasser schwer löslich. Mit

Kali und Natron liefert sie krystallisirte, im Wasser lösliche Verbindungen. Wasserfreier Baryt greift sie heftig an und gibt bei der trocknen Destillation eine eigenthümliche Flüssigkeit, welche wahrscheinlich mit normal-Anisol homolog ist (407). Chlor und Brom wirken heftig auf normal-Salimethol ein und liefern krystallisirte, durch Substitution abgeleitete Produkte. Ammoniak löst es nur äusserst langsam auf und liefert normal-Salicylamid (435) und normal-Alkohol.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in:

Nitro-Salialkohol (Indigsäureäther). — $C^9(H^9X)O^3$. — Krystallisirt in langen seidenartigen Nadeln, welche durch kochende Alkalien in normal-Alkohol und in Nitro-Salicylat verwandelt werden. Ammoniak verwandelt es nach und nach in Nitro-Salicylamid und in normal-Alkohol (Cahours).

Doppeltbrom-Salialkohol (éther salicylique bibromé). $C^9(H^8Br^2)O^3$. — Behandelt man normal-S. durch einen Ueberschuss von Brom, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und es entsteht Doppeltbrom-S., welches in breiten, perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei gelinder Wärme und verflüchtigen sich bei einer hohen Temperatur. Kali löst sie auf (Cahours).

Geschlecht Coumarat $R-^{10}O^3$.

491. Einbasisches Salz, gebildet durch Verbindung des G. Coumarin mit H^2O.

Normal-Coumarat (Coumarsäure). — $C^9H^8O^3$. — Lässt man Coumarin mit einer concentrirten Kalilösung sieden, so entsteht, unter Entwicklung von Wasserstoffgas ([1]), (Delalande) ein Kalisalz, welches man im Wasser auflöst und durch eine Säure fällt. Das normal-C. scheidet sich in durchsichtigen, sehr glänzenden Blättchen ab, welche leicht von dem Coumarin zu unterscheiden sind, da dieses unter denselben Umständen in weissen, seidenartigen Nadeln krystallisirt. Diese Säure löst

(1) Diese Entwicklung von Wasserstoff kann von einer gleichzeitigen Reaktion, welche die Bildung einer gewissen Menge von Salicylat zur Folge hat, herrühren (488).

sich im Wasser auf und krystallisirt beim Erkalten; sie besitzt einen bittern Geschmack, röthet Lackmus und sättigt die Basen vollkommen.

Beim Erhitzen verbreitet sie scharfe Dämpfe, sie ist jedoch nicht ohne Zersetzung flüchtig und lässt sich in der Hitze in ein flüchtiges Oel und in ein Harz zerlegen, welches als Rückstand bleibt. Das Oel scheint sich mit Kali zu verbinden und röthet Lackmus (Delalande).

Silber-Coumarat. — $C^9(H^7Ag)O^3$. — Kocht man eine wässrige Lösung von normal-C. mit Ammoniak bis die Flüssigkeit neutral ist und gibt dann salpetersaures Silberoxyd zu, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung (Delalande).

Geschlecht Pimelimethol $R-^2O^4$.

492. Einalkoholischer Aether; mit den GG. Oxalkohol, Oxamethol, Succinalkohol u. s. w. homolog.

Normal-Pimelimethol. — $C^9H^{16}O^4$. — Dieser Aether ist noch nicht dargestellt worden.

Geschlecht Pyrotartralkohol $R-^2O^4$.

493. Doppeltalkoholischer Aether; mit dem vorhergehenden G. homolog und isomer.

Normal-Pyrotartralkohol (Brenzweinsäureäther). — $C^9H^{16}O^4$. — Man erhält ihn durch Aetherification der Brenzweinsäure (357), durch Alkohol und Salzsäure. Es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und bitterm Geschmack. — Seine Dichtigkeit ist 1,016 bei 18°,5. Er siedet bei 218° indem er sich theilweise zersetzt; er löst sich in allen Verhältnissen, in Alkohol und in Aether auf; Wasser löst ihn kaum und macht ihn nach und nach sauer, indem sich wieder Alkohol erzeugt (Malaguti).

Geschlecht Citraconalkohol $R-^4O^4$.

494. Doppeltalkoholischer Aether, mit dem G. Terebalkohol (495) isomer.

Normal-Citraconalkohol (Itaconsäureäther, Citraconsäureäther). — $C^9H^{14}O^4$. — Man erhält ihn durch Aetherification der Citraconsäure mit Alkohol und Salzsäure (Malaguti), oder durch Destillation eines Gemisches von Alkohol, von Citronensäure und von concentrirter Schwefelsäure, wobei sich der zuerst gebildete Citronenäther wieder zersetzt (Marchand).

Es ist eine farblose, bittere Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 18° 1,040 beträgt. Sie siedet bei 225°, indem sie sich theilweise zersetzt. Sie lässt sich mit Alkohol und mit Aether in allen Verhältnissen vermischen; im Wasser löst sie sich kaum und wird durch längeren Contakt sauer, indem sich Alkohol wieder bildet (Malaguti, Crasso).

Geschlecht Terebalkohol $R-^4O^4$.

495. Einalkoholischer Aether mit dem vorhergehenden isomer.

Normal-Terebalkohol (Terpenthinsäureäther). — $C^9H^{14}O^4$. — Man wird diesen Aether wahrscheinlich mit Terpenthinsäure (425) erhalten.

Geschlecht Veratrat $R-^4O^4$.

496. Einbasisches Salz, vom Merck im Sabadillsaamen (*Veratrum Sabadilla*) entdeckt.

Normal-Veratrat (Veratrinsäure). — $C^9H^{10}O^4$ (Schrötter). — Um diesen Körper darzustellen zieht man Sabadillsaamen (1) mit Alkohol aus, welchem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, und fällt das Extrakt durch Kalkhydrat; es bildet sich dann ein Niederschlag von Veratrin und von schwefelsaurem Kalk, welchen man auf einem Filter sammelt; das Calcium-V. bleibt in Auflösung; man destillirt die Flüssigkeit um den Alkohol abzuscheiden und versetzt den Rückstand mit

(1) Pelletier und Caventou haben aus Sabadillsaamen eine Säure geschieden, welche sie *Cevadinsäure* genannt haben und die schon bei 20° schmilzt und sich sublimirt. Dieser Körper ist noch nicht analysirt worden.

Salzsäure oder mit Schwefelsäure. Das normal-V. krystallisirt beim Erkalten des Gemisches und wird durch Auflösen im Alkohol und Behandeln mit Thierkohle entfärbt.

Durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt es in quadratischen Nadeln. Bei 100° verlieren diese Krystalle Wasser und werden milchweiss; bei einer höheren Temperatur schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimiren sich später ohne Veränderung. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich.

Salpetersäure und Schwefelsäure greifen sie im concentrirten Zustande kaum an.

Die veratrinsauren Alkalien sind im Wasser und im Alkohol leicht löslich und krystallisiren.

Silber-Veratrat. — $C^9(H^9Ag)O^4$. — Weisser, im Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Das Blei-V. ist im Wasser unlöslich.

Geschlecht Lecanorin $R-^{10}O^4$.

497. Einbasisches Salz.

Normal-Lecanorin (Heerens Erythrin?). — $C^9H^8O^4$. — Dieser Körper (1) ist von Schunck aus verschiedenen Flechten, welche zu den GG. *Lecanora* und *Variolaria* gehören, geschieden worden; man stellt ihn auf folgende Weise dar. Die feingepulverten Flechten werden in einem Deplaçirapparate durch Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand auf einem Trichter gesammelt und mit kaltem Aether abgewaschen, bis er vollkommen farblos geworden; man zieht ihn dann mit Wasser aus, und lässt ihn aus Alkohol krystallisiren (Schunck).

Es ist vortheilhaft bei dieser Darstellung die Flechten mit Ammoniak zu behandeln; durch Anwendung dieser Methode ist es wenigstens Rochleder und Heldt gelungen, diesen Körper aus *Evernia prunastri* darzustellen. Diese Chemiker ziehen diese Flechte mit einer Mischung von Alkohol und von Ammoniak aus, versetzen das Extrakt mit einem Drittheil Wasser und sättigen die Lösung durch Essigsäure. Das Lecanorin

(1) Die Formel dieses Körpers ist zweifelhaft. Man sehe die Anmerkung zu §. 447.

fällt dann in grauen Flocken nieder, welche man nach vorhergegangenem Waschen bei 100° trocknet und dann in einer kleinen Menge absoluten und kochenden Alkohols löst. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren rein erhalten.

Das nach dieser Methode dargestellte Lecanorin ist vollkommen weiss und erscheint in sternförmig gruppirten Nadeln; es ist im Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, in kochendem löst es sich ziemlich leicht, in Aether und in Essigsäure sehr leicht. Wässrige Alkalien und Ammoniak nehmen es ebenfalls mit der grössten Leichtigkeit auf, und die frisch bereiteten Lösungen geben mit Säuren einen Niederschlag von unverändertem Lecanorin. Lässt man sie aber einige Stunden lang stehen, so erfolgt darin durch Zusatz einer Säure ein Aufbrausen von kohlensaurem Gas und Orcin (447) ist in der Flüssigkeit aufgelöst (Schunck).

Lässt man Lecanorin längere Zeit mit Wasser sieden, so löst es sich darin auf und verwandelt sich ebenfalls in Orcin. Diese Metamorphose erfolgt sehr rasch, wenn man L. mit Barytwasser sieden lässt; es setzt sich dann kohlensaurer Baryt ab und beim Abdampfen der Lösung schiessen Krystalle von Orcin an. Bei der trocknen Destillation liefert das L. dieselben Produkte; es geht Orcin über und der Rückstand schwärzt sich nur, wenn die Destillation zu rasch geführt wird.

Lässt man eine ammoniakalische Lösung von L. an der Luft stehen, so nimmt sie nach und nach eine sehr schöne purpurrothe Farbe an.

Behandelt man es mit kochender Salpetersäure, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe und es bildet sich viel Oxalsäure.

Leitet man einen Strom von salzsaurem Gas in eine heisse Lösung von Lecanorin in absolutem Alkohol und erhitzt dann das Produkt im Wasserbade um die flüchtigsten Theile davon zu entfernen, so scheidet sich durch Zusatz von Wasser zu dem Rückstande eine harzartige Masse ab (Heerens *Pseudo erythrin,* Kane's *Erythrin,* 22te Fam.), welche man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhält. Das L. liefert

dasselbe Produkt durch Kochen mit einem Gemisch von Alkohol und von Schwefelsäure (Schunck, Rochleder und Heldt).

Calcium-Lecanorin. — Eine ammoniakalische Lösung von normal-L. liefert mit Chlorcalcium einen gelatinösen Niederschlag, welcher sich im Alkohol und im Wasser in kleiner Menge löst. Säuren fällen das normal-L. aus der Lösung dieses Produktes in weissen Flocken.

Blei-Lecanorin. — $C^9(H^7Pb)O^4$. — Versetzt man eine alkoholische Lösung von normal-L. mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein im Alkohol schwach löslicher Niederschlag (1).

Geschlecht Teretinat $R^{-4}O^5$.

498. Zweibasisches Salz? Terpenthinöl (10te Fam.) oxydirt sich durch Einwirkung von Bleioxyd und zerlegt sich in Ameisensäure und in Teretinsäure:

$$C^{10}H^{16} + O^7 = CH^2O^2 + C^9H^{14}O^5.$$

Normal-Teretinat (Teretinsäure). — $C^9H^{14}O^5$ (Kolbe). — Erhitzt man Terpenthinöl gelinde mit Bleioxyd so färbt es sich, indem es viel Sauerstoff aufnimmt; nach und nach entfärbt es sich wieder und man findet dann auf dem Boden des Gefässes einen voluminösen gelben Niederschlag (2). Man sammelt ihn auf einem Filter und zieht ihn mit kochendem Alkohol aus, bis dieser durch Wasser nicht mehr getrübt wird; der Niederschlag wird dann getrocknet und in einer Glasröhre durch Schwefelwasserstoff zersetzt; Alkohol zieht aus dem Rückstande einen harzartigen Körper, dessen Lösung sauer reagirt und bei freiwilligem Verdunsten an der Sonne kleine Gruppen von weissen feinen Krystallen absetzt. Bei zu raschem Abdampfen erhält man nur eine braune schmierige Masse, ohne Spur von Krystallen (Weppen).

(1) Rochleder und Heldt drücken seine Zusammensetzung durch die Formel $C^{18}H^{16}O^8,Pb^2O = C^9(H^8Pb)O^4\ {}^1/_2$ aus; meine Formel stimmt vollkommen mit ihrer Analyse.

(2) Woraus Wasser überbasisches Blei-Formiat auszieht.

Die alkoholische Lösung dieser Krystalle fällt die meisten Metalllösungen und wird durch Wasser selbst gefällt; ein Ueberschuss von kochendem Alkohol löst die Niederschläge wieder auf (1).

Geschlecht Tartramylat $R-^2O^6$.

499. Einbasisches gepaartes Salz, mit den GG. Tartromethylat (360) und Tartrovinat (384) homolog.

Die T. verwandeln sich durch Sieden ihrer wässrigen Lösung in normal-Amylol und in Tartrate:

$$C^9H^{16}O^6 + H^2O = C^5H^{12}O + C^4H^6O^6.$$

Calcium-Tartramylat. — Behandelt man Weinsäure in einem Destillationsapparate durch normal-Amylol so erhält man einen sirupartigen Rückstand, welcher nach 24 Stunden einen weissen Körper absetzt. Dieser Stoff wird durch Aether von der klebrigen Mutterlauge, aus welcher er sich gebildet hat, befreit. Diese letztere ist sehr bitter; behandelt man sie durch kohlensauren Kalk so liefert sie ein Salz, welches in perlmutterglänzenden, fettanzufühlenden Blättchen krystallisirt.

Silber-Tartramylat. — $C^9(H^{15}Ag)O^6$. — Wird eine Auflösung von Calcium-T. durch eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd behandelt, so liefert sie schwer lösliches, perlmutterglänzendes Silber-T. (Balard).

b) Schwefelsäurehaltige Verbindungen.

Geschlecht Sulfocumenat $R-^6SO^8$.

500. Einbasisches gepaartes Salz; mit den GG. Sulfobenzidat (390), Sulfobenzoenat (430) u. s. w. komolog; gebildet durch Paarung des normal-Cumens mit Schwefelsäure.

Normal-Sulfocumenat (Sulfocumensäure). — $C^9H^{12}SO^3$.

(1) Cailliot hat aus dem Strassburger Terpenthin (aus *Pinus picea* und *abies*) ein krystallisirbares Harz geschieden, welchem er den Namen *Abietin* gibt, (Gamma-Harz von Berzelius) und welches mit Weppens Körper einige Aehnlichkeit darbietet.

— Man giesst in ein Becherglas ungefähr 1 Th. Cumen und 2 Th. rauchende Schwefelsäure; rührt das Gemisch mit einem Glasstabe um, bis das Cumen sich in der Säure aufgelöst hat. Hat man grosse Mengen angewandt, so kann man das Gemisch in einer verschlossenen Flasche stehen lassen; die Lösung erfolgt dann nach und nach von selbst. Sie ist dunkelbraun, verdünnt man sie mit Wasser so wird die Flüssigkeit vollkommen farblos. Hat man beide Körper lange genug in Contakt gelassen, so bleibt alles Cumen in Auflösung (Gerhardt und Cahours).

Baryum-Sulfocumenat. — $C^9(H^{11}Ba)SO^3$. — Man sättigt die vorhergehende Lösung mit kohlensaurem Baryt, indem man das mit Wasser verdünnte Gemisch etwas erwärmt um die Reaktion zu befördern. Der schwefelsaure Baryt wird auf einem Filter gesammelt und die Lösung von Baryum.S. concentrirt. Man erhält so eine Masse von schönen perlmutterglänzenden Blättern, welche mit den Fischschuppen Aehnlichkeit besitzen.

Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich nicht beim Sieden. Sie gibt keine Niederschläge mit den Lösungen von Chlorcalcium, von Bleizucker, von Quecksilberchlorid, von Kupferchlorid, von Chlornickel, von Chlorwismuth u. s. w.

Gerhardt und Cahours haben unter dem Namen *retinylsaurer Baryt* ein Salz beschrieben, welches sie mit rauchender Schwefelsäure und mit dem Retinyl von Pelletier und Walter dargestellt haben; dieses Salz besass dieselbe Zusammensetzung wie das S., jedoch nicht ganz dieselben physikalischen Eigenschaften; es war im Wasser viel weniger löslich und diese Lösung erstarrte nicht beim Erkalten zu einer Masse, sondern es zeigten sich nach und nach auf der Oberfläche der Flüssigkeit Krystallkrusten, welche keineswegs den Perlmutterglanz des S. hatten. Das Salz war übrigens nicht vollkommen rein, wodurch vielleicht die regelmässige Bildung der Krystalle verhindert wurde.

Geschlecht Sulfocinnamat $R-{}^{10}SO^5$.

501. Zweibasisches gepaartes Salz, gebildet durch Paarung des G. Cinnamat (487) mit Schwefelsäure.

Normal-Sulfocinnamat (Zimmtschwefelsäure). — $C^9H^8SO^5 + 3$ aq. — Behandelt man Zimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure, von welcher man einen Ueberschuss anzuwenden vermeidet, und setzt Wasser zu dem Gemisch, so scheidet sich ein Theil der Zimmtsäure unverändert ab. Wendet man aber auf 1 Th. Zimmtsäure 8 bis 12 Th. rauchende Salpetersäure von 1,92 — 1,87 spec. Gew. an, so scheidet sich beinahe keine Zimmtsäure mehr aus. Die Lösung erfolgt unter Wärmeentwicklung und ohne Entbindung von schwefligsaurem Gas; man sättigt das mit Wasser verdünnte Gemisch mit kohlensaurem Baryt, fällt die filtrirte Flüssigkeit durch Bleiessig und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (Herzog).

Das normal-S. gesteht im luftleeren Raume zu einer amorphen, etwas hygroscopischen Masse, welche in Wasser und im Alkohol leicht löslich ist. Durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt es in langen Säulen, welche 3 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Es fällt die Lösungen von basischem essigsaurem Bleioxyd, von salpetersaurem Quecksilberoxydul und nach einiger Zeit die von Chlorbaryum. Die meisten Metall-S. sind übrigens im Wasser auflöslich.

Doppelkalium-Sulfocinnamat (neutrales Salz). — $C^9(H^6K^2)SO^5$. — Amorphes, im Wasser sehr leicht lösliches Salz, welches man durch doppelten Austausch darstellt.

Kalium-Sulfocinnamat (saures Salz). — $C^9(H^7K)SO^5$. — Versetzt man eine wässrige Lösung von Doppelkalium-S. mit Salzsäure, so krystallisirt dieses Salz in zusammengehäuften Nadeln.

Doppelbaryum-Sulfocinnamat (neutrales Salz). — $C^9(H^6Ba^2)SO^5 +$ aq. — Es ist im Wasser beinahe unlöslich; beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt es einen schwachen Zimmtgeruch.

Baryum-Salfocinnamat (saures Salz). — $C^9(H^7Ba)SO^5 + aq.$ — Kocht man das vorhergehende Salz mit salpetersäurehaltigem Wasser, so setzt die Lösung sehr schöne Nadeln von Baryum-S. ab. Dieses Salz ist an der Luft unveränderlich, im Wasser und im Alkohol schwer löslich und verliert seinen Glanz bei 100°, indem es 1 Aeq. Krystallwasser entwickelt.

Uebergiesst man die Krystalle dieses Salzes mit verdünntem Ammoniak, so lösen sie sich leicht auf und aus der Lösung setzen sich bald darauf Säulen ab, welche an der Luft Wasser und Ammoniak verlieren (Herzog).

Doppeltsilber-Sulfocinnamat. — $C^9(H^6Ag^2)SO^5$. — Man kann es weder in regelmässiger Form noch als Niederschlag erhalten.

Um es darzustellen zersetzt man das Doppeltbaryum-S. durch schwefelsaures Silberoxyd und verdunstet es auf dem Wasserbade oder im luftleeren Raume. Es trocknet zu einer grauen, amorphen und glänzenden Kruste ein. Dampft man seine Lösung über freiem Feuer ab, so ist es schwer eine theilweise Reduktion des Salzes zu vermeiden; bei einer gewissen Concentration gesteht die Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse.

Geschlecht Sulfocamphorat $R-^2SO^6$.

502. Zweibasisches gepaartes Salz, gebildet durch Erwärmen eines Gemisches von normal-Camphorid (10te Fam.), während zugleich CO ausgeschieden wird:

$$C^{10}H^{14}O^3 + SH^2O^4 = C^9H^{16}SO^6 + CO.$$

Normal-Sulfocamphorat (Schwefelcamphersäure). — $C^9H^{16}SO^6 + 2\,aq.$ — Trägt man normal-Camphorid (s. g. wasserfreie Camphersäure) in kleinen Portionen in einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure ein, so löst es sich auf und die Lösung bleibt vollkommen klar; wird die Mischung mit Wasser verdünnt so fällt alles Camphorid unverändert nieder.

Erwärmt man aber das Gemisch bis 65°, so erfolgt eine heftige Entwicklung von Kohlenoxydgas ohne Spur von kohlensaurem oder schwefligsaurem Gas; so bald sie aufgehört hat

verdünnt man mit Wasser und lässt das Gemisch einige Zeit lang stehen, damit das unveränderte Camphorid sich absetzen kann. Die filtrirte und im luftleeren Raume verdunstete Flüssigkeit setzt bald Krystalle ab, welche manchmal grün gefärbt sind. Man lässt sie auf einem mit Asbest zugestopften Trichter austropfen und presst sie dann zwischen Filtrirpapier aus. Um sie farblos zu erhalten löst man sie im Alkohol auf und lässt sie wieder krystallisiren (Walter).

Das normal-S. krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Säulen, welche sehr bitter sind und sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Sie verlieren im luftleeren Raume 2 Aeq. Krystallwasser.

Diese Säure schmilzt zwischen 160 und 165° und verändert sich bei einer höheren Temperatur. Salpetersäure löst sie in der Kälte nach und nach auf; in der Siedhitze erfolgt die Lösung rasch ohne Zersetzung und ohne Entwicklung von salpetrigen Dämpfen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf und verkohlt sie nach und nach.

Doppeltammoniak-Sulfocamphorat. — $C^9H^{16}SO^6,2NH^3 + aq.$ — Sternförmig gruppirte, im Wasser leicht lösliche Nadeln, welche Lackmus röthen.

Doppeltkalium-Sulfocamphorat. — $C^9(H^{14}K^2)SO^6$. — Lässt man eine mit Kali übersättigte wässrige Lösung von normal-Sulfocamphorat freiwillig verdunsten, so erhält man sehr feine Nadeln von kühlem, metallischem Geschmack. Dieses Salz reagirt neutral, löst sich sehr leicht im Wasser und kaum in Alkohol. Manchmal erhält man blumenkohlartige Krystalle, welche ein saures Salz zu seyn scheinen.

Doppeltbaryum-Sulfocamphorat. — $C^9(H^{14}Ba^2)SO^6$. — Man erhält es als eine gummiartige, farblose oder etwas gelbliche Masse, welche Lackmus schwach röthet, im Wasser leicht löslich und im Alkohol sehr schwer löslich ist.

Doppeltblei-Sulfocamphorat. — $C^9(H^{14}Pb^2)SO^6$). — Amorphe Masse von süssem Geschmack und von saurer Reaktion, im Wasser leicht löslich, im Alkohol unlöslich.

Doppeltsilber-Sulfocamphorat. — $C^9(H^{14}Ag^2)SO^6$. —

Sättigt man eine Lösung von normal-S. durch Silberoxyd, so erhält man eine farblose Lösung. Nach gehöriger Concentration auf dem Wasserbade erhält man Krystallkrusten, die sich im Wasser lösen; in kaltem Alkohol sind sie schwer löslich, in heissem etwas löslicher. Dieses Salz röthet ebenfalls Lackmus.

Kupferbaryum-Sulfocamphorat. — $C^9(H^{14}Cu\mathit{Ba})SO^6$. — Fällt man Doppeltbaryum-S. in der Kälte durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so erhält man, wie es scheint, ein Salz von dieser Zusammensetzung (Walter).

c) Stickstoffhaltige Verbindungen.

Geschlecht Chinolein $R-^{11}N$ (1).

503. Alkaloïd. Produkt der Einwirkung des geschmolzenen Kali's auf Chinin, Cinchonin und Strychnin:

$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + 2H^2O = 2C^9H^7N + 2CO^2 + 7H^2$$
$$C^{20}H^{24}N^2O + 3H^2O = 2C^9H^7N + 2CO^2 + 8H^2$$
$$C^{22}H^{24}N^2O^2 + 6H^2O = 2C^9H^7N + 4CO^2 + 11H^2$$

(1) In meiner Abhandlung über diesen Körper hatte ich aus meinen Analysen eine weniger einfache Formel berechnet, welche auch Bd. I. S. 140 und 144 angeführt ist; ich habe neuerdings gefunden, dass, meiner früheren Ansicht zuwider, das Chinolein sich ohne Zersetzung verflüchtigt und zu der Klasse der flüchtigen Alkaloïde gehört, wie Conin und Anilin u. s. w. Man hat übrigens bemerken können, dass meine Formel des Chloroplatinats, worin 2 Aeq. Platinchlorid auftreten, eine Anomalie für diese Klasse von Verbindungen darbot; meine neue Formel macht dieselbe verschwinden.

Runge's Leukol, welches neuerdings von Hofmann analysirt worden ist, scheint mir mit Chinolein identisch zu seyn. Hofmann theilt diese Ansicht nicht, weil nach ihm Chromsäure das Chinolein schön pomeranzengelb fällt, während sie das Leukol in eine schwarze harzartige Masse verwandelt. Ich habe aber gefunden, dass diese Reaktion von der Concentration der Chromsäure abhängt, dass ferner das mit Chinchonin dargestellte Chinolein ebenfalls ein schwarzes Harz liefert. Die von Hofmann analysirte Substanz scheint übrigens unrein gewesen zu seyn, weil der Wasserstoff zwischen 6,55 und 6,09 geschwankt hat.

Bromeis (*Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. LI. S. 136) hat

Normal-Chinolein (Chinolin, Leukol). — C^9H^7N. — Um diesen Körper zu erhalten erhitzt man einige Stücke Aetzkali in einer tubulirten Retorte und gibt dann gepulvertes Cinchonin in kleinen Portionen zu; man erhitzt dann stärker bis das Alkaloïd roth wird und sich scharfe Dämpfe und Wasserstoffgas entwickeln. In der Vorlage condensirt sich das flüchtige Alkaloïd mit etwas Wasser; von Zeit zu Zeit ist es nöthig, kleine Mengen Wasser in die Retorte nachzugiessen. Man thut gut daran, nicht zu viel Cinchonin auf einmal zu behandeln, sondern dasselbe nach und nach zu zersetzen; Chinin und besonders Strychnin sind für die Darstellung dieses Alkaloïds weniger vortheilhaft (Gerhardt).

Das Oel des Steinkohlentheers enthält nach Hofmann Anilin und ein anderes Alkaloïd, das Leukol, welches ich als identisch mit dem durch Cinchonin dargestellten Ch. betrachte. Folgende Eigenschaften, welche Hofmann dem Leukol zumisst, kommen alle dem Ch. zu.

Es ist ein farbloses Oel von unangenehmem Geruch, welcher an den des Bittermandelöls erinnert und von sehr scharfem Geschmack. Es siedet bei 239° und brennt mit russender Flamme, es verharzt sich an der Luft. Man kann es nicht destilliren ohne dass in der Retorte ein schwacher gelber Rückstand bleibt, was die Bestimmung seiner Dampfdichte unmöglich macht. Sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist 1,081 bei 10°.

Das Ch. ist in Wasser schwer löslich, in der Wärme löst es sich etwas leichter; Aether zieht es aus seiner wässrigen Lösung aus. Bromeis hat zwei Hydrate analysirt, welche, meiner Ansicht nach, blosse Gemische waren.

Seine wässrige Lösung tödtet die Blutsauger. Es färbt

seinerseits zwei Analysen von normal-Chinolein mitgetheilt; er hat darin gefunden: Kohlenstoff (mit 75) 82,7—82,8, Wasserstoff 6,11,—5,88. Er berechnet daraus die Formel $C^{19}H^{16}N^2$, welche erfordert: Kohlenstoff 83,8, Wasserstoff 5,9. Meine neue Formel C^9H^7N, welche mit denen der andern Alkaloïde übereinstimmt, scheint mir besser zu seyn; sie erfordert Kohlenstoff 83,7, Wasserstoff 5,42.

sich nicht, wie das Anilin, mit unterchlorigsaurem Kalk. In schwefelsaurem Kupferoxyd bringt es einen blauen Niederschlag hervor; es fällt auch Gold-, Quecksilber- und Platinsalze.

Es löst sich leicht in allen Säuren auf, indem es einen Geruch nach frischem Kräutersaft entwickelt; nicht alle seine Salze krystallisiren mit Leichtigkeit.

Chlor verwandelt es in ein schwarzes Harz. Salpetersäure greift es, selbst wenn sie rauchend ist, nur äusserst langsam an; durch eine verlängerte Einwirkung erhält man zuletzt einen harzähnlichen Stoff. Uebermangansaures Kali verwandelt es in Oxalsäure und in Ammoniak. Die Reaktionen dieses Alkaloïds sind im Allgemeinen nicht sehr scharf (Gerhardt, Hofmann).

Chlorwasserstoff-Chinolein (salzsaures Leukol). — Man kann es kaum krystallisirt erhalten; die Lösung trocknet im luftleeren Raume zu einem dicken Sirup ein. Leitet man einen Strom von trocknem salzsaurem Gas auf die Oberfläche einer ätherischen Lösung von Leukol, so scheidet sich die Verbindung in Tropfen aus, welche sich auf dem Boden des Gefässes zu einer schweren dicken Flüssigkeit sammeln. Nach langer Zeit erstarrt diese Flüssigkeit zu einer Krystallmasse (Hofmann). Leitet man salzsaures Gas über normal-Ch., so wird es unter Wärmeentwicklung begierig aufgenommen. Bei sorgfältigem Abkühlen erhält man ein krystallinisches Salz, welches aber noch mehr HCl aufnimmt und zuletzt flüssig wird. An der Luft zerfliessen die Krystalle (Bromeis).

Chlorplatin-Chinolein. — $C^9H^7N,HCl,PtCl^2$. — Von allen Salzen des Ch. erhält man dieses am leichtesten rein. Platinchlorid gibt mit Chlorwasserstoff-Ch. einen reichlichen, in kaltem Wasser und in Alkohol beinahe unlöslichen Niederschlag. In kochendem Wasser löst er sich auf und krystallisirt beim Erkalten. In einer verdünnten Lösung von Chlorwasserstoff-Ch. entsteht der Niederschlag nicht augenblicklich; nach 24 Stunden bilden sich aber in der Lösung sehr schöne, nadelförmige, gelbe Nadeln desselben Salzes. Wendet man rohes Ch., so wie man es aus Chinin darstellt, an, so können durch Auflösung

des Chlorplatin-Niederschlags in siedendem Wasser alle Unreinigkeiten durch das Filter getrennt werden und durch Umkrystallisiren der gebildeten Krystalle erhält man das Salz vollkommen rein. Seine Reinheit wird daran erkannt, dass es sich im krystallinischen Zustande absetzt; während die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt (Gerhardt).

Das Chlorplatin-Ch. ist im Aether unlöslich.

Chlorquecksilber-Chinoyl. — $C^9H^7N,2HgCl$. — Weisser, krystallinischer Niederschlag, welchen man durch Zusatz von Sublimat zu einer alkoholischen Lösung von Leukol erhält. Man darf bei dieser Darstellung nicht zu wenig Alkohol anwenden, weil sich das Salz in Form einer zähen Masse an die Wände des Gefässes anhängen würde (Hofmann).

Schwefelsäure-Chinolein (schwefelsaures Leukol). — Zerfliessliches und krystallisirbares Salz.

Salpetersäure-Chinolein (salpetersaures Leukol). — Es ist von allen Salzen des Leukols dasjenige, welches am leichtesten krystallisirt. Um es darzustellen stellt man ein Gemisch von Leukol und von verdünnter Salpetersäure unter eine Glocke; nach einiger Zeit krystallisirt das Salz aus der gelben Lösung in verschlungenen und concentrischen Nadeln, welche man durch Auspressen zwischen Filtrirpapier weiss erhält. Es löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol und krystallisirt aus letzterem. Im Aether ist es unlöslich. An der Luft färbt es sich rasch roth. Erhitzt man die Krystalle vorsichtig so schmelzen sie und bei einer höheren Temperatur entwickeln sie ein farbloses Gas, welches sich zu sternförmigen Krystallen condensirt (Hofmann).

Oxal-Chinolein. — Schwer krystallisirbares Salz.

Geschlecht Hippurat $R-{}^9NO^3$.

504. Einbasisches Salz. Die H. (normal- und Natrium-H.) finden sich fertig gebildet im frischen Harne des Menschen und der Thiere, sowohl der fleischfressenden als der pflanzenfressenden (Liebig).

Durch Verwesung so wie auch durch Einwirkung oxydirender Agentien verwandeln sie sich in Benzoate.

Normal-Hippurat (Hippursäure). — $C^9H^9NO^3$. — Aus den Versuchen von Liebig ergibt sich, dass der Harn aller Individuen, deren Nahrung gemischt ist, ausser Harnsäure Hippursäure in ebenso beträchtlicher Menge enthält. Aus frischem Menschenharne hat Liebig diese Säure nach folgender Methode dargestellt: Der Harn wird im Wasserbade zur Sirupconsistenz eingedampft und der Rückstand, nach Zusatz von etwas Salzsäure, mit seinem gleichen Volumen Aether geschüttelt, welcher die Hippursäure auszieht. Gewöhnlich trennt sich die Flüssigkeit nicht in zwei Schichten; man stellt sie dann eine Stunde lang hin und gibt $^1/_{20}$ ihres Volumens Alkohol zu. Nach erfolgter Trennung findet man in der oberen Schichte die Hippursäure und den Harnstoff. Man giesst dieselbe mit einem Heber ab und schüttelt sie mit kleinen Mengen Wasser, welches den Alkohol und den Harnstoff aufnimmt, während die Hippursäure im Aether gelöst bleibt und durch Verdunsten krystallisirt. Man entfärbt sie durch Thierkohle.

Der Pferde- oder Kuhharn ist an Hippursäure viel reicher als der Menschenharn; man concentrirt ihn durch Erwärmen, mit der Vorsicht die Flüssigkeit nie zum Sieden zu bringen und setzt dann einen Ueberschuss von Salzsäure zu. Es krystallisirt durch ruhiges Stehen gefärbte Hippursäure heraus, welche man durch Thierkohle, oder besser durch Behandeln ihrer heissen Lösung durch Chlorgas, bis alle Farbe und aller Geruch verschwunden ist, entfärbt. Man kann auch zu diesem Behuf Chlorkalk und Salzsäure anwenden (Liebig).

Der gefaulte Harn liefert an der Stelle der Hippursäure Benzoësäure. Das normal-H. krystallisirt in vierseitigen Säulen, die in zwei Flächen auslaufen. Die Krystalle sind manchmal ziemlich gross, durchsichtig und sehr glänzend. Sie besitzen einen schwach bittern Geschmack und röthen stark Lackmus. Diese Säure verflüchtigt sich nicht bei der Temperatur, wo die Benzoësäure sich sublimirt. Bei einer höheren Temperatur schmilzt sie zu einer rothbraunen Flüssigkeit und lie-

fert bei der Destillation ein rothgefärbtes, nach Tonkabohnen riechendes Oel, Ammoniak, Benzoësäure und einen beträchtlichen Rückstand von Kohle (Liebig).

Sie löst sich in 400 Th. kalten Wassers und ist in Alkohol löslicher.

Salpetersäure löst sie in der Wärme und verwandelt sie in Benzoësäure, welche sich beim Erkalten absetzt; wahrscheinlich bildet sich zu gleicher Zeit Oxalsäure und Ammoniak, denn man hat:

$$C^9H^9NO^3 + H^2O + O^2 = C^7H^6O^2 + C^2H^2O^4 + NH^3.$$

Concentrirte Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme, ohne sich zu färben auf; allein durch stärkeres Erhitzen färbt sich die Mischung und es sublimirt sich Benzoësäure, während sich SO^2 entwickelt. Salzsäure löst sie ohne Veränderung auf.

Eine Mischung von Mangansuperoxyd und von Schwefelsäure verwandelt sie in CO^2, in Benzoësäure und in Ammoniak. Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd verwandelt sie sich in normal-Benzamid unter Entwicklung von kohlensaurem Gas (161) (Fehling).

$$C^9H^9N^2O^3 + O^3 = H^2O + 2CO^2 + C^7H^7NO.$$

Bei der Destillation mit Baryt oder mit Kalk liefert das normal-H. Ammoniak und normal-Benzen (man sehe die Anmerkung zu S. 140 Bd. I.). Das normal-H. löst sich mit der grössten Leichtigkeit im Wasser auf, wenn dieses gewöhnliches phosphorsaures Natron in Auflösung enthält; dasselbe ist mit Harnsäure in der Wärme der Fall. Diese Säuren lösen sich darin in so beträchtlicher Menge auf, dass das phosphorsaure Natron seine alkalische Reaktion verliert und sauer wird, dieser Umstand erklärt die saure Reaktion des Harns der Menschen und der Thiere (Liebig).

Das normal-Hippurat löst die meisten Metalloxyde leicht auf. Diese Lösungen fällen Eisenoxydsalze rostroth, salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul in weissen, käseartigen Flocken.

Die hippursauren Alkalien sind im Wasser leicht löslich und krystallisiren schwer.

Baryum-Hippurat. — Lässt man normal-Hippurat mit kohlensaurem Baryt kochen, so erhält man eine alkalische Flüssigkeit, welche beim Verdunsten zu einer Gallerte gesteht und zuletzt zu einer schmelzbaren porcellanartigen Masse eintrocknet.

Calcium-Hippurat. — $C^9(H^8Ca)NO^3$. — Man erhält es durch Erwärmen des normal-Hippurats mit kohlensaurem Kalk; es krystallisirt beim Erkalten in rhombischen Säulen und durch Verdunsten in breiten, glänzenden, wasserfreien Blättern (Liebig).

Blei-Hippurat. — $C^9(H^8Pb)NO^3$. — Blättrige, perlmutterglänzende Krystalle.

Kupfer-Hippurat. — Kohlensaures Kupferoyyd und Kupferoxydhydrat lösen sich leicht in normal-H. Das Kupfer-H. krystallisirt in azurblauen, sternförmig gruppirten Nadeln. Bei einer hohen Temperatur verliert es Krystallwasser und wird grün.

Geschlecht Theobromin $R-^8N^6O^2$.

505. Die normal-G. kommt in den Cacaobohnen vor.

Normal-Theobromin. — $C^9H^{10}N^6O^2$. — Zieht man die Cacaobohnen durch Wasser aus und setzt zu dem Extrakt vorsichtig essigsaures Bleioxyd; so entsteht ein Niederschlag, welchen man abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird vom Ueberschuss von Bleioxyd befreit und abgedampft. Man erhält so normal-T.; welches man aus kochendem Alkohol krystallisirt (Woskresensky).

Das normal-T. setzt sich aus Alkohol in Form eines krystallinischen Pulvers von bitterem Geschmack ab. Es verändert sich an der Luft nicht und verliert bei 100° nur 0,81 von seinem Gewicht. Bei 250° fängt es an braun zu werden und liefert bei einer höheren Temperatur ein krystallinisches Sublimat und einen schwachen Rückstand von Kohle. Es ist in kochendem Wasser schwer löslich, in Alkohol löst es sich noch

schwerer. Weder Säuren noch Alkalien zersetzen es, oder verbinden sich mit ihm.

Der Gerbstoff liefert mit ihm eine Verbindnng, welche sich in einem Ueberschuss von Säure in Alkohol und selbst in kochendem Wasser auflöst.

Die wässrige Lösung des Theobromins liefert mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, in Wasser und in Alkohol schwer löslichen Niederschlag.

Zehnte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der zehnten Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der zehnten Familie und anderer Familien.
Amylen R.	Kohlenwasserstoff.	?	Einwirkung der Phosphorsäure auf normal-Amylol (5te Fam.).
Citrehydren R.	Kohlenwasserstoff.	Normal-Camphen nimmt 2HC*l* oder 2HB*r* auf.	?
Terehydren R^{-2}.	Halhydrid-Kohlenwasserstoff.	Campher nimmt HC*l* oder HB*r* auf.	?
Menthen R^{-2}.	Halhydrid-Kohlenwasserstoff.	Normal-Menthol scheidet H^2O aus.	?
Camphen R^{-4}.	Kohlenwasserstoff.	Normal-Borneol scheidet H^2O aus.	In vielen natürlichen flüchtigen Oelen.
Cymen R^{-6}.	Kohlenwasserstoff.	Normal-Camphol scheidet H^2O aus.	Im natürlichen Kümmelöl.
Naphtessaren R^{-8}.	Hyperhalid-Kohlenwasserstoff.	Das Geschlecht Naphtalen nimmt Cl^4 auf.	?
Naphduen R^{-10}.	Hyperhalid-Kohlenwasserstoff.	Das Geschlecht Naphtalen nimmt Cl^2 auf.	?
Naphtalen R^{-12}.	Kohlenwasserstoff.	Zersetzung der GG. Naphtessaren und Naphduen durch Alkalien.	Einwirkung der Hitze auf Calcium-Benzoat (7te Fam.) u. s. w.
Amyläther $R+^2O$.	Pseudoäther	?	Zersetung von 2 Aeq. Chlor-Valeren (5te Fam.) durch (KH)O oder (KH)S.
Menthol RO.	Aldehyd?	?	Im Menthaöl.
Borneol $R^{-2}O$.	?	Normal-Camphen nimmt H^2O auf.	Im Borneocampher, im Baldrianöl.
Camphol $R^{-4}O$.	?	Normal-Borneol scheidet unter dem Einfluss der Salpetersäure H^2O aus.	Einwirkung der Salpetersäure auf Baldrianöl, auf Bernstein u. s. w.
Carvacrol $R^{-6}O$.	?	?	Im Carviöl.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zehnten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zehnten Familie und anderer Familien.
Cuminol $R-{}^{8}O$.	Aldehyd.	?	Im Kümmelöl.
Anethol $R-{}^{8}O$.	?	?	Im Anisöl, Fenchelöl u. s. w.
Caprat RO^{2}.	Einbas. Salz.	?	In der ranzigen Butter.
Valeramylol RO^{2}.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification des normal-Amylols (5te Fam.) durch Valeriansäure (5te Fam.).
Terebol RO^{2}.	?	Normal-Camphen nimmt $2H^{2}O$ auf.	?
Campholat $R-{}^{2}O^{2}$.	Einbas. Salz.	Normal-Camphol nimmt $H^{2}O$ auf.	?
Eugenol $R-{}^{8}O^{2}$.	Aldehyd?	?	Im Gewürznelkenöl.
Santonin $R-{}^{8}O^{2}$.	?	?	Im Wurmsamen.
Cuminat $R-{}^{8}O^{2}$.	Einbas. Salz.	Normal-Cuminol nimmt O auf.	?
Sassafrol $R-{}^{10}O^{2}$	?	?	Im Sassafrasöl.
Naphtalol $R-{}^{14}O^{2}$.	Aldehyd.	Oxydation der GG. Naphtalen und Naphtessaren.	?
Camphorid $R-{}^{6}O^{3}$.	Anhydrid.	Normal-Camphorat scheidet in der Hitze $H^{2}O$ aus.	Normal-Camphovinat (12te Fam.) zerlegt sich in der Hitze in normal-Camphalkohol und normal-Camphorid.
Anisalkohol $R-{}^{8}O^{3}$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification des G. Anisat (8te Fam.).
Rhein $R-{}^{12}O^{3}$.	?	?	In der Rhabarber, in gewissen Flechten u. s. w.
Naphtalat $R-{}^{14}O^{3}$	Einbas. Salz.	Das G. Naphtalol nimmt O auf.	?
Sebat $R-{}^{2}O^{4}$.	Zweibas. Salz.	?	Trockene Destillation der Oelsäure (18te Fam).
Suberimethol $R-{}^{2}O^{4}$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Korksäure (8te Fam.).
Camphorat $R-{}^{4}O^{4}$.	Zweibas. Salz.	Normal-Camphol nimmt unter dem Einfluss der Salpetersäure O^{3} auf.	?

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zehnten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zehnten Familie und anderer Familien.
Meconin $R-{}^{10}O^4$.	?	?	Im Opium.
Naphtesat $R-{}^{14}O^4$.	Zweibasiches Salz?	Oxyd. des normal-Naphtalens.	?
Opianat $R-{}^{10}O^5$.	Einbasisches Salz.	?	Oxydation des Narcotins (23te Fam.).
Hemipinat $R-{}^{10}O^6$.	Zweibasisches Salz.	Normal-Opianat nimmt O auf.	Oxydation des Narcotins.
Mucalkohol $R-{}^{2}O^8$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Schleimsäure (10te Fam.).
Sulfocymenat $R-{}^{6}SO^3$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Normal-Cymen nimmt SO^3 auf.	?
Sulfonaphtalat $R-{}^{12}O^3$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Naphtalen nimmt SO^3 auf.	?
Sulfanethat $R-{}^{8}SO^4$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Normal-Anethol nimmt SO^3 auf.	?
Opianosulfit	Einbasisches gepaartes Salz.	Normal-Opianat nimmt SO^2 auf.	?
Sulfonaphtinat $R-{}^{10}S^2O^7$.	Zweibasisches gepaartes Salz.	Einwirkung der Schwefelsäure auf normal-Naphtalen.	?
Naphtalidam $R-{}^{11}N$.	Alkaloïd.	Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Nitro-Naphtalen.	?
Camphamat $R-{}^{3}NO^3$.	Amid, einbasisches Salz.	Verbindung des wässrigen Ammoniaks mit normal-Camphorid.	?
Camphamid $R-{}^{2}N^2O^2$.	Amid.	Verbindung des trocknen Ammoniaks mit normal-Camphorid.	?

a) Stickstofffreie Verbindungen.

Geschlecht Amylen R.

506. Kohlenwasserstoff, mit den GG. Aetheren (2te Fam.), Butyren (4te Fam.), Paramylen (5te Fam.), Oleen (6te Fam.), Elaen (9te Fam.) u. s. w. homolog. Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder Chlorzink auf normal-Amylol (346):

$$2[C^5H^{12}O] = 2H^2O + C^{10}H^{20}$$

Normal-Amylen. — $C^{10}H^{20}$. — In der Kälte löst sich normal-Amylol selbst nicht in einer concentrirten Lösung von Chlorzink auf. Die Auflösung erfolgt aber beim Erhitzen und die Flüssigkeit fängt bei 130° an zu sieden. Wird das übergegangene Produkt wieder destillirt, so fängt es bei 60° an zu sieden und der Siedpunkt steigt dann fortwährend bis auf 300°. Durch Fractioniren der Produkte erhält man als flüchtigstes Produkt normal-Paramylen (345); gegen 160° eine andere Flüssigkeit mit schwach campherartigem Geruch, dem des zersetzten Terpenthinöls ähnlich; es ist eine polymere Verbindung des Paramylens, das normal-A., welches Cahours durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf normal-Amylol erhalten hat. Zwischen 240 und 280° endlich erhält man einen anderen Kohlenwasserstoff von sehr angenehmem aromatischem Geruch, dessen Atom doppelt so gross ist, als das des normal-Amylens (Balard).

Das normal-Amylen ist farblos, dünnflüssig, leichter als Wasser und siedet gegen 160°. Seine Dampfdichte ist gleich 5,061 gefunden worden (Cahours).

Geschlecht Citrehydren R.

507. Halhydrid-Kohlenwasserstoff ([1]). Mit dem G. Amy-

(1) Man sehe über diese Benennung so wie über einige andere Definitionen die *Theorie der homologen Verbindungen* am Ende dieses Bandes.

len isomer; mit dem G. Copahydren (15te Fam.) homolog. Die Doppeltchlorgattung bildet sich durch direkte Verbindung der Salzsäure mit normal-Camphen (Citronenöl u. s. w.):

$$C^{10}H^{16} + 2HCl = C^{10}(H^{18}Cl^{2}).$$

Doppeltchlor-Citrehydren. — $C^{10}(H^{18}Cl^{2})$. — Man kennt folgende Modificationen dieser Verbindung:

a) Fester Citronencampher, salzsaures Citren oder Citronyl. Salzsäure wird durch Citronenöl begierig verschluckt und bildet einen campherartigen Stoff (a), welcher in einer Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung schwimmt. Dieser Campher krystallisirt in geraden, rectangulären, manchmal sehr platten Säulen. Er besitzt einen aromatischen Thimiangeruch. Er schmilzt gegen 41° und zersetzt sich theilweise bei der Destillation (Blanchet und Sell).

Er bildet sich auch durch Behandeln von normal-Terebol durch salzsaures Gas.

Behandelt man das Doppeltchlor-Citrehydren durch Kalium so erhält man ein Oel, welches, seinem Geruch, seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach, ganz mit Citronenöl übereinstimmt. Erfolgt die Zersetzung bei einer möglichst niedrigen Temperatur, so erhält das Produkt einen angenehmen Geruch nach Citronenschaalen; kocht man hingegen die salzsäurehaltige Substanz so, dass die Zersetzung rasch und bei einer hohen Temperatur von Statten geht, so ist der Geruch des gebildeten Oeles eher dem des Citrens ähnlich, welches ein Produkt der Einwirkung des Kalks auf Citronencampher ist (Deville).

b) Flüssiger Citronencampher, salzsaures Citrilen. Sehr zersetzbare Flüssigkeit.

c) Elemicampher. Elemiöl nimmt eine sehr beträchtliche Menge salzsaures Gas auf. Um den Campher krystallisirt zu erhalten ist es nöthig, das Gas weit über den Sättigungspunkt hinaus durch das Oel zu leiten. Das Produkt ist dann flüssig; allein der feste Campher krystallisirt leicht, nachdem der Ueberschuss von Säure an der Luft ausgetreten ist. Dieser Cam-

pher zeigt, wie der Citronencampher, auf dem Wasser keine kreisförmigen Bewegungen (Deville).

d) Gomartcampher. Gomartöl gibt durch Behandeln mit salzsaurem Gas zwei Produkte, deren Trennung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Das erste ist fest und stellt seidenartige, glänzendweisse Nadeln dar; das andere ist flüssig (Deville).

e) Salzsaures Carven. Carven (510 p) nimmt salzsaures Gas unter Wärmeentwicklung auf; nach und nach gesteht die Flüssigkeit zu einer Masse. Das ausgedrückte Produkt liefert durch Auflösen in lauwarmem Alkohol strahlenförmige, schneeweisse Krystalle von schwachem Geruch und Geschmack. Sie sind im Wasser leicht löslich; die Lösung zersetzt sich aber beim Erhitzen; sie schmelzen bei 50°,5 und erstarren erst bei 41°. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung sublimiren (Schweizer).

Geschlecht Terehydren $R-^2$.

508. Halhydrid-Kohlenwasserstoff; mit dem G. Cubehydren (15te Fam.) homolog. Die Chlor-, Brom- und Jodgattungen erhält man direkt durch Verbindung der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure mit normal-Camphen (Terpenthinöl) u. s. w.

$$C^{10}H^{16} + HCl = C^{10}(H^{17}Cl).$$

Chlor-Terehydren. — $C^{10}(H^{17}Cl)$. — Man kennt zwei Modifikationen dieses Körpers; man stellt sie durch Einleiten von salzsaurem Gas in Terpenthinöl, welches man auf 0° abkühlt, dar. Bald erstarrt das Oel zu einer Masse (Dumas), bald erhält man nur eine rauchende Flüssigkeit, in welcher Krystalle suspendirt sind (185). Die Krystalle und die Flüssigkeit zeigen dieselben chemischen Eigenschaften.

a) Fester künstlicher Campher, salzsaures Camphen oder Dadyl. Diese Verbindung stellt durchsichtige, bisweilen ziemlich grosse Krystalle dar. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether auf und setzt sich daraus in Krystallen ab. Sie schmilzt bei 115°, siedet und verflüchtigt sich bei 165° unter Entbindung

von salzsaurem Gas. Ihre alkoholische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. Sie leitet das polarisirte Licht zur Linken ab.

Salpetersäure löst sie in der Wärme unter Entbindung von salpetrigen Dämpfen auf. Sie brennt mit einer Flamme, deren Saum grün gefärbt ist und entwickelt salzsaures Gas. Durch verlängerte Einwirkung von Chlor verwandelt sie sich in Vierfachchlor-Camphen.

b) Flüssiger künstlicher Campher, salzsaures Peucyl, doppeltchlorwasserstoffsaures Tereben. Schmierige Flüssigkeit, deren spec. Gew. 1,017 ist und welche das polarisirte Licht nicht ableitet.

Diese beide Modifikationen zersetzen sich unter dem Einfluss des Kalks und einer hohen Temperatur in Salzsäure und in normal-Camphen (Mod. c. und d).

Das flüchtige Oel, welches man mit den Blättern von *Athamanta oreoselinum* erhält, liefert durch Behandeln mit salzsaurem Gas einen flüssigen Campher von derselben Zusammensetzung, welcher einen starken Terpenthingeruch besitzt und bei 190⁰ siedet (Schnedermann und Winkler).

Brom-Terehydren. — $C^{10}(H^{17}Br)$ — Man kennt ebenfalls zwei Modifikationen dieser Verbindung.

a) Fester Campher (bromwasserstoffsaures Camphen). Leitet man Bromwasserstoffgas bis zu völliger Sättigung in Terpenthinöl, welches man sorgfältig auf 0° abkühlt, so erhält man Krystalle von Brom-Terehydren, welche den Geruch und die Form der Krystalle von Chlor-T. besitzen.

Diese Krystalle schwimmen in der flüssigen Modifikation (b) (doppeltbromwasserstoffsaures Tereben), deren spec. Gew. 1,279 beträgt und welche kein Rotationsvermögen mehr besitzt (Deville).

Jod-Terehydren. — $C^{10}(H^{17}I)$. — Sehr dichte Flüssigkeit, welche man durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in Terpenthinöl erhält; sie verändert sich rasch an der Luft unter Absatz von Jod (Deville).

Geschlecht Menthen R^{-2}.

509. Kohlenwasserstoff; mit dem vorhergehenden G. isomer; die normal-Gattung entsteht durch Entwässerung des normal-Menthols.

$$C^{10}H^{20}O = H^2O + C^{10}H^{18}.$$

Normal-Menthen. — $C^{10}H^{18}$. — Man schmelzt festes Münzöl in einer tubulirten Retorte und trägt dann wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen hinein, so lange das Gemenge sich erhitzt. Das Produkt der Destillation wird von neuem über wasserfreier Phosphorsäure rectificirt (Walter).

Das normal-Menthen ist durchsichtig, sehr dünnflüssig, und von angenehmem Geruch und kühlem Geschmack. Es ist im Wasser unlöslich und siedet bei 163°. Sein spec. Gew. im flüssigen Zustande ist 0,851 bei 21°. Seine Dampfdichte ist gleich 4,93 und 4,95 $= \frac{C^{10}H^{18}}{2}$ gefunden worden.

Kalium greift es nicht an. Schwefelsäure übt in der Kälte keine Wirkung auf es aus. Chlorgas verwandelt es in Fünffachchlor-M. Salpetersäure verwandelt es zuletzt in eine ölartige, im Wasser und im Alkohol lösliche Säure, welche noch nicht untersucht worden ist.

Chlor-Menthen. — $C^{10}(H^{17}Cl)$. — Schmilzt man das Stearopten des Münzöls mit Phosphorchlorid, so erfolgt eine sehr heftige Reaktion; es geht zuletzt ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches man mit Wasser schüttelt und dann wieder über Phosphorchlorid rectificirt. Das so dargestellte Chlor-M. ist schwach gelb gefärbt, leichter als Wasser und schwerer als Alkohol. Sein Geruch erinnert an den der Muscatblüthen. Es löst sich etwas im Wasser und viel leichter im Alkohol auf. Es siedet gegen 204° indem es sich schwarz färbt und Dämpfe von HCl verbreitet.

Kalium greift es mit Heftigkeit an. Eine sehr concentrirte alkoholische Lösung von Kali übt selbst in der Siedhitze keine Wirkung auf es aus (Walter).

Fünffachchlor-Menthen. — $C^{10}(H^{13}Cl^5)$. — Trocknes

Chlorgas greift das normal-M. sehr heftig an. Das Gemisch färbt sich zuerst grün, dann gelb. Sobald die Entwicklung von salzsaurem Gas aufhört, unterbricht man den Strom von Chlorgas und erhält dann eine sirupdicke, gelbgefärbte Flüssigkeit, welche im Wasser untersinkt. Dieses Produkt löst sich in der Kälte im Alkohol und im Holzgeist auf; Aether und Terpenthinöl lösen es leichter auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt es tief roth (Walter).

Geschlecht Camphen R^{-4}.

510. Soubeiran und Capitaine haben unter dem Namen *Camphene* die Kohlenwasserstoffe bezeichnet, in welcher die Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 5 : 8 zu einander stehen, wie im Terpenthinöl. Diese ätherischen Oele haben in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit einander; sie verbinden sich alle mit salzsaurem Gas und geben künstliche Campherarten (185), welche bald fest bald flüssig sind; unter gewissen Umständen nehmen sie auch die Bestandtheile des Wassers auf um Stearoptene zu bilden, welche dem Laurinéencampher ähnlich sind. Mehrere unter ihnen sind in Bezug auf ihr chemisches Verhalten identisch und unterscheiden sich nur durch einige unwesentliche physikalische Eigenschaften (161).

Ich werde jedoch genöthigt seyn, diese Körper nach mehreren Reihen zu unterscheiden, in Ansehung ihrer Dampfdichte oder ihres Siedpunktes.

In die 10te Familie werde ich unter dem Namen *Camphene* die Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16} = 2$ Vol. Dampf setzen, deren Siedpunkt ungefähr bei 160° liegt; in die 15te unter dem Namen *Paracamphene*, die Kohlenwasserstoffe, welche $C^{15}H^{24} = 2$ Vol. enthalten und deren Siedpunkt bei 260° liegt, wie Cubeben- und Copaïvaöl; in die 20te unter dem Namen *Metacamphene*, die Kohlenwasserstoffe $C^{20}H^{32} = 2$ Vol., Siedpunkt 310°, wie Deville's Colophen.

Normal-Camphen. — $C^{10}H^{16}$. — Man kennt folgende Modifikationen von diesem Körper:

a) Terpenthinöl, Camphen. Um es darzustellen, destillirt man Terpenthin, d. h. das Gemisch von Harz und von ätherischem Oel, welches aus verschiedenen Gattungen von Pinus ausfliesst, mit Wasser; der von ätherischem Oel befreite Rückstand ist das Colophonium. Das im Handel vorkommende Oel enthält mehr oder weniger Harz, welches durch Einwirkung der Luft entstanden ist, und muss daher durch wiederholte Rectifikationen gereinigt werden; es enthält auch oft Ameisensäure (Laurent, Weppen).

Es ist farblos, sehr dünnflüssig, von starkem Geruch (94); sein spec. Gew. ist 0,86; seine Dampfdichte durch Versuche 4,764. Es siedet bei 160°; Alkohol und Aether lösen es leicht.

Es löst die Hälfte seines Gewichtes Schwefel; Phosphor löst sich ebenfalls darin auf.

Chlorgas wirkt so heftig auf es ein, dass sich das Gemenge manchmal entzündet; bei gemässigter Einwirkung erhält man die weiter unten beschriebenen Chlorgattungen. Brom und Jod verbinden sich ebenfalls mit Terpenthinöl. Chlorwasserstoffgas und Bromwasserstoffgas verwandeln es in Campherarten, welche zu dem G. Terehydren gehören (508).

Das feuchte Terpenthinöl enthält oft einen krystallinischen Stoff (normal-Terebol), welchen man nach Belieben erhält, wenn man ein Gemisch von Terpenthinöl, von Salpetersäure und von Alkohol stehen lässt. Das Gemenge verharzt sich nach und nach an der Luft, wird dickflüssig und verwandelt sich in Colophonium; zugleich hat sich Ameisensäure gebildet ([1]). Man erhält diese Säure direkt durch wiederholte Destillation des Terpenthinöls mit einem Gemenge von chromsaurem Blei-

(1) Redtenbacher hat in Zweigen der Strandfichte, welche über einander geschichtet und ganz verfault waren, eine grosse Menge Ameisensäure nachgewiesen. Man weiss, dass die Waldameisen zu ihrem Baue vorzugsweise durch Fäulniss ausgehöhlte alte Fichten oder Tannen wählen; da nun die saure Reaktion des Terpenthinöls von der Ameisensäure herrührt, welche sich darin durch langsame Verbrennung an der Luft bildet, so könnte möglicher Weise die durch die Ameisen ausgeschiedene Säure nicht durch den Organismus dieser Insekten bereitet werden, sondern direkt vom Terpenthinöl herrühren.

oxyd und von Schwefelsäure; sie bildet sich auch zugleich mit einer eigenthümlichen, harzartigen Säure (normal-Teretinat 498), wenn man Terpenthinöl gelinde mit Bleioxyd erwärmt (Weppen).

Beim Contakt mit concentrirter Schwefelsäure wird es roth und verwandelt sich nach und nach in zwei isomere Modifikationen (97), wovon die eine ein doppelt so grosses Aequivalent besitzt als das des flüchtigen Oeles. Wasserfreie Phosphorsäure wirkt auf dieselbe Weise (Deville).

Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure entzündet das Terpenthinöl.

Salpetersäure greift es heftig an und verharzt es; zugleich entsteht eine eigenthümliche Säure, welche ich schon beschrieben habe (425).

Terpenthinöl leitet das polarisirte Licht nach Links ab (Biot).

b) Deville's Tereben. Dieses isomere Umsetzungsprodukt des Terpenthinöls besitzt kein Rotationsvermögen. Seine Darstellung ist Bd. I. S. 178 beschrieben worden. Es ist flüssig wie dieses Oel, aber sein Geruch ist angenehm und erinnert an den des Thymians. Sein Siedpunkt stimmt mit dem des Terpenthinöls überein, so wie auch sein spec. Gew. und seine Dampfdichte; es ist aber ungleich beständiger und widersteht den oxydirenden Körpern viel besser. Es paart sich mit Schwefelsäure; mit Salzsäure verbindet es sich zu einer Flüssigkeit $C^{20}H^{33}Cl$ (Tereben-Monohydrochlorat, Deville).

c) Dadyl (Blanchet und Sell), Camphogen (Dumas), Tereben (Soubeiran und Capitaine), Camphilen (Deville). Diese zuerst durch Oppermann dargestellte Modifikation entsteht beim Durchleiten von festem Chlor-Terehydren durch eine mit Kalk angefüllte, stark erhitzte Röhre. Sie besitzt alle Eigenschaften von Deville's Tereben, und ist vielleicht mit demselben identisch. Leitet man salzsaures Gas hinein so bildet sich ein flüssiger und fester Campher ($C^{10}H^{17}Cl$), welcher kein Rotationsvermögen besitzt (Soubeiran und Capitaine).

Brom verharzt sie; sie ist immer mit etwas Colophen verunreinigt (Deville).

d) Peucyl (Blanchet und Sell), Terebilen (Deville). Man erhält diese Modifikation durch Zersetzen des flüssigen Chlor-Terehydrens durch Kalk. Sein spec. Gew. ist 0,843 bei 21°; sie ist also etwas leichter als Terpenthinöl.

e) Sevenöl. Die Beeren von *Juriberus Sabina* liefern ein flüchtiges Oel, dessen Zusammensetzung mit der des Terpenthinöls übereinstimmt (Dumas, Laurent).

f) Wachholderöl. Juniperilen. Die Wachholderbeeren *(Juriperus communis)* liefern durch Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel, welches dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dampfdichte wie Terpenthinöl besitzt (Soubeiran und Capitaine). Die grünen Beeren liefern ein Gemisch von zwei Oelen. Lässt man dieses Oel mit Kalilauge stehen, so liefert es Krystalle, welche dieselben Eigenschaften besizten, wie die, welche man mit Terpenthinöl erhält (Zuebner und Buchner).

Das Wachholderöl siedet bei 160°; es leitet das polarisirte Licht nach Links ab, jedoch weniger als Terpenthinöl.

Es liefert mit salzsaurem Gas keinen festen Campher, sondern eine Flüssigkeit, welche $C^{15}H^{26}Cl^{2}$ zu enthalten scheint (Soubeiran und Capitaine).

g) Petersilienöl. Destillirt man Samen von *Apium petroselinum* mit Wasser, so erhält man ein Gemisch eines flüssigen Kohlenwasserstoffs mit einem campferartigen Stoff. Man kann diese beiden Körper durch eine neue Destillation trennen. Das flüssige Oel siedet bei 160° und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie Terpenthinöl (Löwig und Weidmann). Der Campher krystallisirt in sechsseitigen Säulen oder in Nadeln; er schmilzt bei 30° und siedet gegen 300° indem er sich theilweise zersetzt (Blanchet und Sell) (1).

(1) Blanchet und Sell haben darin gefunden: Kohlenstoff 65,93—65,13 (alt Atomg.), Wasserstoff 6,35—6,41. — Die Analysen von Löwig und Weidmann hingegen gaben: Kohlenstoff 70,82—70,27; Wasserstoff 7,88—7,94; allein diese Chemiker hatten unreine Krystalle zur Analyse verwandt.

h) Birkenöl. Es besteht grösstentheils aus einem Kohlenwasserstoff $C^{10}C^{16}$, welche dieselbe Dampfdichte und denselben Siedpunkt besitzt, wie Terpenthinöl (Sobrero).

i) Borneen, flüssiger Borneocampher, Kohlenwasserstoff des Baldrianöls. Der *Dryabalanops Camphora* scheidet ein campherartiges Gemenge aus, welches hauptsächlich aus zwei Körpern besteht. Der eine, $C^{10}H^{16}$, ist flüssig und enthält $C^{10}H^{18}O$ (normal-Borneol G.) aufgelöst; er ist im Orient sehr gesucht, wo er schon lange als Heilmittel bei rheumatischen Krankheiten angewandt wird. Diese Flüssigkeit besitzt, nachdem sie durch Destillation gereinigt worden, einen eigenthümlichen Geruch, welcher nicht campherartig ist, sondern sich dem des Terpenthinöls nähert. Sie ist leichter als Wasser und löst sich darin kaum auf. Sie siedet gegen 160° und nimmt dieselbe Menge Salzsäuregas auf wie Terpenthinöl (Pelouze).

Das Borneen leitet das polarisirte Licht nach Links ab, wie Terpenthinöl, nur in einem viel stärkeren Grade (Biot). In schlecht verschlossenen Gefässen scheint es sich nach und nach zu verharzen.

Wird der feste Borneocampher mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so liefert er ebenfalls einen Kohlenwasserstoff, $C^{10}H^{16}$ (Pelouze).

Fractionirt man die Destillationsprodukte des Baldrianöls und destillirt dann die ersten Produkte über geschmolzenem Kali, so geht ein Kohlenwasserstoff über, welcher genau die Eigenschaften des flüssigen Borneocamphers besitzt. Seine Dampfdichte ist gleich 4,60 gefunden worden. Sein Siedpunkt liegt bei 160°. Er nimmt salzsaures Gas auf und bildet eine krystallisirbare Verbindung. Lässt man ihn einige Zeit lang in Berührung mit Wasser, oder besser mit Kalilauge, so nimmt er H^2O auf und verwandelt sich in festen Borneocampher (Gerhardt.)

Das durch Martius und Riecker beschriebene Campheröl $C^{20}H^{32}O$ ist nach meinen Versuchen ein Gemisch von einem Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ und von festem Borneocampher.

j) Elemiöl. Die Menge von flüchtigem Oel, welche man

aus dem Harz durch Destillation gewinnen kann, ist höchst wandelbar. Eine gute Sorte Harz liefert an 13 pCt. Das gehörig rectificirte Oel besitzt ein spec. Gewicht von 0,849 bei 11°,5. Es leitet das polarisirte Licht stark nach Links ab, siedet bei 174° und besitzt dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Dampfdichte wie Terpenthinöl (Deville, Stenhouse). Es gibt mit salzsaurem Gas einen flüssigen und einen festen Campher, welche $C^{10}H^{18}Cl^2$ enthalten (Deville).

k) Gomartöl. Der Gummibaum oder Gomart der Antillen liefert ein Harz, woraus man 4,7 pCt. eines flüchtigen Oeles $C^{10}H^{16} = 2$ Vol. gewinnen kann, welches den Geruch des Terpenthinöls besitzt und durch salzsaures Gas einen Campher $C^{10}H^{18}Cl^2$ liefert (Deville).

l) Citronenöl. Die Schaalen der Früchte von mehreren Arten *Citrus* liefern durch Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, welches in seinen chemischen Eigenschaften die grösste Analogie mit Terpenthinöl darbietet; sein Siedpunkt liegt gewöhnlich etwas höher (173°). (Man sehe Bd. I. S. 177.) Sein spec. Gew. ist 0,847. Seine Dampfdichte ist genau dieselbe wie die des Terpenthinöls (4,87—4,81) (Soubeiran und Capitaine). Es leitet das polarisirte Licht nach Rechts ab.

Leitet man salzsaures Gas durch dieses Oel, so erhält man einen flüssigen und einen festen Campher (Doppeltchlor-Citrohydren G.), welcher sich von dem Terpenthinölcampher dadurch unterscheidet, dass er auf dieselbe Menge $C^{10}H^{16}$ doppelt so viel Salzsäure $= C^{10}H^{18}Cl^2$ enthält (Dumas, Blanchet und Sell).

Lässt man es mit einem Gemisch von Salpetersäure und von Alkohol stehen, so liefert es genau denselben Campher ([1]), (G. normal-Terebol) wie Terpenthinöl.

Behandelt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so er-

(1) Mulder (*Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. I. S. 69) hat in einer kleinen Menge Campher, welcher sich aus Citronenöl abgesetzt hatte, gefunden: Kohlenstoff 55,0 (altes Atomg.), Wasserstoff 9,2 Er hatte aber nur 0,160 Gr. Substanz zur Analyse verwandt; so dass seine Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können.

leidet es dieselbe Molecularumsetzung wie Terpenthinöl und liefert Tereben (Mod. b) und Colophen $C^{20}H^{32}$ (Deville).

m) Citren, Citronyl. Durch Destillation des künstlichen Camphers des Citronenöls über gebranntem Kalk erhält man eine Flüssigkeit $C^{10}H^{16}$, deren spec. Gewicht 0,8569 ist und welches bei 165° siedet und überhaupt in seinen chemischen Eigenschaften mit dem ursprünglichen Oel übereinstimmt. Sie nimmt salzsaures Gas auf und liefert wieder eine krystallisirbare Verbindung (Blanchet und Sell). Ihre Dampfdichte ist dieselbe wie die des Terpenthinöls; sie besitzt kein Rotationsvermögen (Cahours, Soubeiran und Capitaine).

n) Pomeranzenöl. Es verhält sich wie Citronenöl; seine Dampfdichte ist dieselbe; es liefert mit salzsaurem Gas einen flüssigen und einen festen Campher, identisch mit dem künstlichen Citronencampher (Soubeiran und Capitaine).

o) Bergamottöl. Presst man die Fruchtschaalen der Bergamotte (*Citrus bergamium et aurantium*) aus, so erhält man ein flüchtiges Oel, welches aus einem Gemisch von zwei oder drei Bestandtheilen besteht. Der eine davon besitzt die Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$; es ist aber schwer ihn durch blosse Destillation rein darzustellen. Behandelt man das rectificirte Oel mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhitzt es sich und liefert dann bei der Destillation ein Oel, dessen Geruch dem des Terebens (Mod. b) gleichkommt und welches genau $C^{10}H^{16}$ enthält. Der Rückstand der Destillation scheint eine gepaarte Verbindung (*Bergamottphosphorsäure*) zu enthalten, wenigstens liefert er lösliche Salze mit Kalk und Bleioxyd (Soubeiran und Capitaine).

Aus dem rohen Oel setzt sich oft ein Stearopten ab (*Bergapten*), welches in Nadeln krystallisirt, die bei 206° schmelzen und sich ohne Rückstand verflüchtigen ([1]). Diese Krystalle sind geruchlos und lösen sich in kochendem Wasser, im Alkohol und im Aether auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie

(1) Sie enthalten nach den Analysen von Ohme und Mulder Kohlenstoff 67,2 (alt. Atomg.) Wasserstoff 3,8, Sauerstoff 29,0.

roth; Salpetersäure greift sie in der Wärme an ohne Oxalsäure hervorzubringen (Mulder, Ohme).

Das rohe Bergamottöl enthält auch Essigsäure (Ohme).

p) Carven. Das Carviöl (Kümmelöl) ist ein Gemisch von einem Kohlenwasserstoff und von einem sauerstoffhaltigen Oele, welches durch blose Destillation schwer zu trennen ist. Man erhält den Kohlenwasserstoff durch Destillation des rohen Oeles mit verglaster Phosphorsäure, bis der Geruch nach Kümmel vollständig verschwunden ist; das Produkt wird durch Kalihydrat gereinigt. Es ist ein Oel von angenehmem Geruch, welches bei 173° siedet. Es besitzt beinahe dieselbe Dampfdichte wie Citronenöl und Terpenthinöl und liefert mit salzsaurem Gas einen Campher, welcher in seiner Zusammensetzung mit dem künstlichen Citronencampher übereinstimmt (Schweizer).

q) Pfefferöl. Der Pfeffer (*piper nigrum*) liefert ein ätherisches Oel, welches bei 167°,5 siedet und die Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$ besitzt (Dumas). Es nimmt viel salzsaures Gas auf, ohne einen krystallisirbaren Campher zu liefern.

Seine Dampfdichte ist dieselbe wie die des Terpenthinöls (Soubeiran und Capitaine).

r) Gaultherylen. Cahours bezeichnet unter diesem Namen den Kohlenwasserstoff, welcher in geringer Menge im Oel der *Gaultheria procumbens* vorkommt (450); er ist farblos, siedet bei 160°; sein Geruch ist ziemlich angenehm und nähert sich dem des Pfefferöls. Seine Dampfdichte ist durch Versuche gleich 4,92 gefunden worden. Er gibt mit Salpetersäure eine harzartige Masse, mit Chlor und Brom zähe Produkte.

s) Cautschin (Himly) ([1]). Fraktionirt man die Produkte

(1) Der Cautschouc ist der ausgetrocknete, milchigte Saft den man durch Einschnitte in verschiedene Bäume, wie *Haevea guianensis, Jatropha elastica, Ficus religiosa*, die in Südamerika vorkommen, erhält. Er besteht grösstentheils aus Kohlenstoff und Wasserstoff und enthält zugleich eiweissartige Theile. Faraday hat darin gefunden Kohlenstoff 87,2, Wasserstoff 12,8. Diese Analyse ist natürlich nur annähernd; denn der Cautschouc könnte möglicherweise eine polymere Verbindung der Camphene oder der Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe R seyn.

Die besten Auflösungsmittel der Cautschoucs sind die flüchtigen

der trocknen Destillation des Cautschoucs, so erhält man zwischen 140° und 200° ein Oel, welches, nachdem es rectificirt worden, bei 170° siedet und ein spec. Gewicht von 0,842 und eine Dampfdichte von 4,461 besitzt. Dieses Oel enthält $C^{10}H^{16}$, gibt mit salzsaurem Gas einen flüssigen Campher $C^{10}H^{17}Cl$ und paart sich mit Schwefelsäure (Himly).

t) Oel von *Athamanta oreoselinum*. Die frischen Blätter dieser Pflanze haben ein Oel geliefert, dessen Geruch dem des Wachholderöls ähnlich war. Sein Siedpunkt lag bei 163° und es besass dasselbe spec. Gew. 0,843 und dieselbe Zusammensetzung wie Terpenthinöl. Es enthielt nur eine geringe Menge eines sauerstoffhaltigen Oeles. Durch Sättigen mit salzsaurem Gas hat dieses Oel einen flüssigen Campher $C^{10}(H^{17}Cl)$ geliefert, welcher wahrscheinlich mit dem, welchen man mit Terpenthinöl erhält, identisch ist (Schnedermann und Winkler).

u) Man muss ferner noch zu den Camphenen die Kohlenwasserstoffe rechnen, welche im Gewürznelkenöl, im Ulmariaöl (Ettling), im Lorbeeröl (Stenhouse) und in vielen anderen flüchtigen Oelen enthalten sind.

Das durch Claus unter dem Namen Camphin beschriebene Oel, welches dieser Chemiker durch Destillation des

Oele (Terpenthinöl), die Steinkohlentheeröle und die Oele, welche man durch trockne Destillation des Cautschoucs selbst erhält. Durch langes Kochen mit Wasser erweicht sich der Cautschouc, dehnt sich aus und löst sich dann leichter in Oelen, selbst in absolutem Aether auf.

Im reinen Zustande ist der Cautschouc farblos, durchsichtig und sehr elastisch. Er schmilzt gegen 125° und kann eine höhere Temperatur aushalten ohne sich zu zersetzen. Nach dem Erkalten ist er aber klebrig und zähe und bleibt Jahre lang in diesem Zustande.

Bei der trocknen Destillation liefert der Cautschouc zahlreiche Kohlenwasserstoffe, welche durch Himly und Bouchardat untersucht worden sind: mehrere unter ihnen sind polymere Verbindungen des ölbildenden Gases und scheinen zu derselben homologen Reihe zu gehören. (In diesem Fall befindet sich z. B. das Cautschen und das Heveen $C^{20}H^{40}$. Man weiss, dass der Cautschouc in der Industrie zur Fabrikation der elastischen Röhren und der wasserdichten Stoffe angewandt wird.

Laurineencamphers mit Jod erhalten hat, gehört wahrscheinlich auch zu der Klasse der Camphene. Sein Siedpunkt lag zwischen 167 und 170°.

511. *Vierfachchlor-Camphen* (Terpenthinölchlorür, Chlortereben). — $C^{10}(H^{12}Cl^{4})$. — Das Terpenthinöl verschluckt Chlorgas unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Entbindung von salzsaurem Gas. Man erhält zuletzt eine zähe, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, campherartigem Geruch, von süssem und zugleich bitterm Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 1,36. Man erhält dasselbe Produkt durch Einwirkung von Chlorgas auf Tereben (Mod. b).

Das Vierfachchlor-C. zersetzt sich durch Einwirkung der Hitze mit Terpenthinöl. Dargestellt liefert es unter diesen Umständen viel festes Chlor-Terehydren (a); hat man es mit Tereben (b) erhalten, so liefert es flüssiges Chlor-Terehydren (b). Zugleich mit diesen Produkten bilden sich Salzsäure und Doppeltchlor-C. und es bleibt Kohle als Rückstand (Deville). Lässt man Chlor lange Zeit auf Chlor-Terehydren (a) einwirken, so erhält man zuletzt festes Vierfachchlor-C. (Chlorocamphen); dieses Produkt schmilzt ohne sich zu verflüchtigen zwischen 110 und 115°. Erwärmt man es gelinde und langsam, so entwickelt es viel Salzsäure und liefert Krystalle und ölartige Produkte (Deville).

Doppeltchlor-Camphen (Einfachchlortereben). — $C^{10}(H^{14}Cl^{2})$. — Flüssigkeit, deren spec. Gewicht 1,137 ist.

Vierfachbrom-Camphen (Terpenthinöl-Bromür, Bromtereben). Zähe Flüssigkeit, deren spec. Gew. 1,975 ist und welche sich bei der Destillation zersetzt (Deville).

Geschlecht Cymen R^{-6}.

512. Kohlenwasserstoff; existirt fertig gebildet im Kümmelöl (Cuminum Cyminum). Man erhält es auch durch Destillation des normal-Camphols über wasserfreier Phosphorsäure (Dumas, Delalande), oder über Chlorzink (Gerhardt):

$$C^{10}H^{16}O = H^{2}O + C^{10}H^{14}$$

Normal-Cymen (Camphen, Camphogen). — $C^{10}H^{14}$. — Dieser Stoff, welcher das normal-Cuminol im Kümmelöl begleitet, kann durch blosse Destillation nicht vollständig davon getrennt werden. Wiewohl er viel flüchtiger ist als der sauerstoffhaltige Bestandtheil dieses Oeles, so führt er immer eine gewisse Menge davon mit sich. Man ist daher genöthigt die ersten Produkte der Destillation des Kümmelöls über geschmolzenem Kali zu rectificiren. Das Kali hält dann alles Cuminol als Cuminat zurück und das normal-Cymen geht vollkommen rein über.

Es stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Citronengeruch dar. Sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist 0,861 bei 14°. Sein Siedpunkt liegt bei 175°. Seine Dampfdichte ist durch Versuche gleich 4,59—4,70 $= \frac{C^{10}H^{14}}{2}$ gefunden worden. Es verändert sich nicht an der Luft (Gerhardt und Cahours).

Es ist im Wasser unlöslich und löst sich mit Leichtigkeit im Alkohol, im Aether und in flüchtigen Oelen auf.

Concentrirte Schwefelsäure greift es in der Kälte nicht an; rauchende Schwefelsäure löst es unter Bildung einer gepaarten Säure auf. (Man sehe das G. *Sulfocymenat*). Mässig concentrirte Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an; allein beim Erhitzen des Gemisches entbinden sich salpetrige Dämpfe und das normal-C. verwandelt sich zuletzt in eine eigenthümliche Säure, welche beim Erkalten als eine käseartige Masse niederfällt. Mit rauchender Salpetersäure ist die Reaktion sehr heftig, aber dann bildet sich zugleich ein gelbes Harz.

Aetzkali, in allen seinen Formen angewandt, ist ohne Wirkung auf das C. Chlor und Brom greifen es in der Kälte an und bilden einen chlor- oder bromhaltigen Körper, welcher sich bei der Destillation zersetzt. Das C. wird endlich durch ein Gemenge von Schwefelsäure und von doppeltchromsaurem Kali heftig angegriffen. Es destillirt ein Oel über, auf welches Aetzkali nicht einwirkt (Gerhardt und Cahours).

Destillirt man den Laurineencampher über wasserfreier

Phosphorsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, welche in Hinsicht auf ihre Zusammensetzung, ihre Dampfdichte und ihren Siedpunkt mit dem eben beschriebenen Körper vollkommen übereinstimmt. Man erhält dasselbe Produkt mit Campher und Chlorzink und diese Bereitungsmethode ist sogar vortheilhafter. Man bemerkt nur einen Unterschied im Geruch; man kann jedoch den Citronengeruch des C. aus Kümmelöl durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen durch Wasser zerstören. Jedenfalls ist der Unterschied zwischen beiden Produkten weniger bedeutend als der, welcher zwischen den verschiedenen Modifikationen des G. Camphen herrscht.

Behandelt man das durch Destillation des Camphers mit wasserfreier Phosphorsäure erhaltene Produkt in der Wärme mit rauchender Salpetersäure, so verwandelt es sich, nach Delalande, in einen weissen und festen Stoff, welcher besonders aus Salpetersäure leicht krystallisirt. Dieser Körper besitzt einen ziemlich angenehmen Geruch und ist sehr reich an Stickstoff.

Geschlecht Naphtessaren R—[8].

513. Hyperhalid-Kohlenwasserstoff, gebildet durch Einwirkung des Chlors oder des Broms auf die verschiedenen Gattungen des G. Naphtalen. Alle Gattungen dieses G. zerlegen sich bei der trockenen Destillation oder durch Einwirkung von Alkalien in Gattungen des G. Naphtalen.

Vierfachchlor-Naphtessaren (Naphtalin-Chlorür, salzsaures Chloronaphtales La). — $C^{10}(H^8Cl^4)$. — Um es darzustellen leitet man einen Strom von Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur über normal-Naphtalen. Dieser Körper geräth ins Schmelzen und nimmt 4 Aeq. Chlor auf. Gegen das Ende der Operation wird die Flüssigkeit dick und gesteht zu einer dem erstarrten Olivenöl ähnlichen Masse, oder es setzen sich daraus körnige Krystalle ab, welche mit einer öligen Schichte überdeckt sind. Dieses Produkt ist ein Gemisch von verschiedenen chlorhaltigen Gattungen der GG. N. und Naphduen; man übergiesst es mit etwas Aether um das Oel

flüssiger zu machen und sammelt dann den festen Rückstand auf einem Filter. Durch Auflösen in kochendem Aether liefert er beim Erkalten kurze schiefe Säulen mit rhombischer Basis, welche in verschiedenen Modifikationen auftreten.

Dieser Körper ist farblos, geruchlos, im Wasser unlöslich, im Alkohol kaum löslich; er löst sich etwas leichter in Aether. Bei der trocknen Destillation zersetzt er sich in Salzsäure und in chlorhaltige Gattungen des G. Naphtalen. Weingeistiges Kali zersetzt ihn gleichfalls; rauchende Schwefelsäure entbindet in der Wärme Salzsäure daraus. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Baryt gesättigte Flüssigkeit liefert ein leicht lösliches und schwer krystallisirbares chlorhaltiges Salz (Laurent).

Durch Kochen mit Salpetersäure liefert das Vierfachchlor-N. ausser einer flüchtigen Flüchtigkeit, welche ich schon unter dem Namen Doppeltchlordoppeltnitro-Formen (197) beschrieben habe, normal-Phtalat (457), welches im Rückstand bleibt (Marignac).

Fünffachchlor-Naphtessaren (Chlornaphtaschlorür La). $C^{10}(H^7Cl^5)$. — Diese Verbindung ist äusserst merkwürdig durch die Schönheit und die Grösse ihrer Krystalle; man erhält sie durch Behandeln der vorhergehenden Gattung oder des Doppeltchlor-Naphduens durch Chlor.

Sie krystallisirt in geraden Säulen mit rhombischer Basis und mehreren Abstumpfungsflächen. Sie schmilzt bei 105° und zersetzt sich durch Destillation und durch Einwirkung von weingeistigem Kali vollständig.

Kochende Salpetersäure verwandelt sie je nach der Dauer und der Energie der Reaktion, in Salzsäure und Doppeltchlor-Naphtalol, oder Chlor-Naphtalat, oder in Phtalat und in Oxalat:

$$C^{10}(H^7Cl^5) + O^2 = 3HCl + C^{10}(H^4Cl^2)O^2$$
$$C^{10}(H^7Cl^5) + H^2O + O^2 = 4HCl + C^{10}(H^5Cl)O^3$$
$$C^{10}(H^7Cl^5) + 3H^2O + O^5 = 5HCl + C^8H^6O^4 + C^2H^2O^4.$$

Es existirt auch eine ölartige Modifikation des Fünffach-

chlor-N., welche sich zugleich mit der festen Modifikation bildet (Laurent).

Sechsfachchlor-Naphtessaren (Chlornaphteschlorür La). — $C^{10}(H^6Cl^6)$. — Laurent hat drei isomere Modifikationen dieses Körpers beschrieben. Man erhält die feste Modifikation durch Behandeln des geschmolzenen Doppeltchlor-Naphtalens mit Chlor. Die Verbindung erfolgt ohne Entwicklung von Salzsäure; man wascht das Produkt mit etwas Aether und löst dann den Rückstand in kochendem Aether. Man erhält so farb- und geruchlose schiefe Säulen mit rhombischer Basis, welche bei 140° schmelzen und sich bei der Destillation unter Bildung von Vierfachchlor-Naphtalen zersetzen (Laurent):

$$C^{10}(H^6Cl^6) = 2HCl + C^{10}(H^4Cl^4).$$

Sechsfachbrom-Naphtessaren (Bronaphtesbromür La). — $C^{10}(H^6Br^6)$. — Man kann diese Verbindung durch Behandeln von normal-Naphtalen oder von Doppeltbrom-Naphtalen durch Brom erhalten. Sie entwickelt bei der trockenen Destillation Bromwasserstoffsäure, etwas Brom, und es setzt sich Vierfachbrom-Naphtalen im Halse der Retorte an (Laurent).

Chlorfünffachbrom-Naphtessaren (Chlorobronaphtesbromür La). — $C^{10}(H^6ClBr^5)$. — Laurent erhält diese Verbindung durch Behandeln des Chlor-Naphtalens durch einen Ueberschuss von Brom. Kleine farblose Säulen von sehr lebhaftem Glanze, welche bei 110° schmelzen und dann viel Brom und Bromwasserstoffsäure entwickeln.

Doppeltchlorvierfachbrom-Naphtessaren (Chlornaphtesbromür, La). — $C^{10}(H^6Cl^2Br^4)$. — Bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Doppeltchlor-Naphtalen.

Siebenfachbrom-Naphtessaren (Bronaphtisbromür, La). — $C^{10}(H^5Br^7)$. — Bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Doppeltbrom-Naphtalen und krystallisirt in schiefen Säulen mit schiefer Basis, welche einer schiefen Säule mit rhombischer Basis ganz nahe kommen und alle symetrische Modifikationen derselben darbieten. Es ist im Aether schwer löslich. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich unter Entwicklung von

Chlor und Bildung eines anderen noch nicht untersuchten Produktes.

Doppeltbromvierfachchlor-Naphtessaren (Bronaphteschlorür La). — $C^{10}(H^6Br^2Cl^4)$. — Leitet man einen Strom von Chlorgas über geschmolzenes Doppeltbrom-Naphtalen, so erhält man, nach Laurent, ein dickes Oel, aus welchem sich, nachdem man es mit Aether ausgezogen, ein krystallinisches Pulver absetzt. Man kann diesen letzteren Körper in langen schiefen Säulen mit rhombischer Basis erhalten, welche sich in Alkohol und in Aether schwer lösen. Dieser Körper ist farblos, schmilzt gegen 155° und erstarrt beim Erkalten zu Säulen. Bei der trockenen Destillation liefert er Brom, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, und ein Gemenge von Bromdreifachchlor-Naphtalen und von Dreifachchlornaphtalen:

$$2[C^{10}(H^6Br^2Cl^4)] = Br^2 + HBr + 2HCl + C^{10}(H^2BrCl^3) + C^{10}(H^5Cl^3).$$

Kochendes, weingeistiges Kali verwandelt ihn in ein Produkt, welches im Aether ziemlich löslich ist und in sehr feinen Nadeln krystallisirt (Laurent).

Doppeltbromfünffachchlor-Naphtessaren (Bromechlonaphtischlorür, La). — $C^{10}(H^5Br^2Cl^5)$. — Bildet sich ungefähr unter ähnlichen Umständen wie die vorhergehende Gattung und krystallisirt in schiefen Säulen mit schiefer Basis. Dieser Körper ist im Aether sehr schwer löslich und schmilzt bei 150°. Erhitzt man ihn etwas über seinen Schmelzpunkt, so bleibt er nach dem Erkalten weich und durchsichtig und bildet eine undurchsichtige amorphe Masse. Erwärmt man ihn dann gelinde so krystallisirt er in rhombischen Tafeln.

Kochendes weingeistiges Kali verwandelt ihn in Chlorür und in Doppeltbromdreifachchlor-Naphtalen:

$$C^{10}(H^5Br^2Cl^5) = 2HCl + C^{10}(H^3Br^2Cl^3).$$

Geschlecht Naphduen $R-^{10}$.

514. Hyperhalid-Kohlenwasserstoff; gebildet durch Ein-

wirkung des Chlors oder des Broms auf das G. Naphtalen. Die Gattungen, welche es enthält, zersetzen sich bei der trockenen Destillation in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Brom, und in Gattungen des G. Naphtalen; eine ähnliche Zersetzung erfolgt durch Einwirkung von Alkalien.

Doppeltchlor-Naphduen (Naphtalinsubchlorür La). — $C^{10}(H^8Cl^2)$. — Man erhält diese flüssige Verbindung zugleich mit Vierfachchlor-Naphtessaren durch Einwirkung des Chlors auf normal-Naphtalen. Es ist schwer sie rein zu erhalten. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Aether und ist im Alkohol weniger auflöslich.

Durch mehrere Destillationen verwandelt man sie in Salzsäure und in Chlor-Naphtalen.

Weingeistiges Kali bewirkt diese Umwandlung ziemlich rasch. Chlor verwandelt das Doppeltchlor-N. in Fünffachchlor-Naphtessaren (Laurent).

Fünffachbrom-Naphduen (Bronaphtissubbromür La). — $C^{10}(H^5Br^5)$. — Man erhält manchmal diese Verbindung zugleich mit Sechsfachbrom-Naphtessaren, durch Einwirkung von Brom auf normal-Naphtalen. Sie zersetzt sich bei der trockenen Destillation und liefert Bromwasserstoffsäure, einen krystallinischen Stoff und etwas Brom (Laurent).

Bromdoppeltchlor-Naphduen (Bronaphtassubchlorür La). — $C^{10}(H^7BrCl^2)$. — Leitet man einen Strom von Chlorgas auf rohes Brom-Naphtalen so verdickt sich dieser Körper und setzt einen Stoff ab, welcher aus kochendem Aether in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 165° schmelzen. Bei der trockenen Destillation entbinden sie Brom, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure (Laurent).

Geschlecht Naphtalen R^{-12}.

515. Die normal-Gattung bildet sich unter mancherlei Umständen wenn organische Stoffe bei einer hohen Temperatur, z. B. beim Durchströmen von glühenden Röhren, sich zersetzen. Der Steinkohlentheer enthält eine beträchtliche Menge dieses Körpers. Derselbe bildet sich ferner bei der trockenen Destil-

lation des Calcium-Benzoates, durch Zersetzung des Benzons, bei einer hohen Temperatur:

$$2[C^7(H^5Ca)O^2] = CO^2CaO + C^{13}H^{10}O$$
$$4[C^{13}H^{10}O] = 2CO^2 + 5C^{10}H^8.$$

Die Gattungen dieses G. besitzen die Eigenschaft direkt Chlor oder Brom aufzunehmen und sich so in Gattungen des G. Naphtessaren (513) oder Naphduen (514) zu verwandeln.

Normal-Naphtalen (Naphtalin). — $C^{10}H^8$. — Man stellt diesen Körper durch Destillation des Steinkohlentheers dar; es gehen zuerst ölartige Stoffe über, welche Naphtalen enthalten und zuletzt so damit gesättigt sind, dass sie zu einer weichen butterähnlichen Masse gestehen; die allerersten Destillationsprodukte enthalten Anthracen. Man kann auch die ölartigen Stoffe zuerst durch Chlor zersetzen, bis sie schwarz geworden sind, das Gemenge bis zur Verkohlung destilliren, das Destillat auf — 10° abkühlen und das ausgeschiedene Naphtalen auspressen. Man reinigt es durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol (Laurent).

Das normal-N. ist vollkommen farblos und besitzt einen Geruch nach Theer. Sein Geschmack ist scharf und aromatisch.

Durch Krystallisiren aus Alkohol oder durch Sublimation erhält man es in Form von rhombischen, sehr dünnen Blättern; um es in grösseren Krystallen zu erhalten löst man es in Aether und lässt die Lösung in einem Kolben mit flachem Boden, dessen Oeffnung mit einem Papierhute lose verschlossen ist, freiwillig verdunsten. Nach mehreren Tagen bedeckt sich der Boden mit Krystallen, unter welchen man bisweilen sehr grosse und regelmässige findet. Es sind Tafeln oder schiefe Säulen mit rhombischer Basis; die spitzen Winkel sind abgestumpft (Laurent).

Es schmilzt bei 79° und siedet bei 220°, seine Dampfdichte ist gleich 4,528 $= \frac{C^{10}H^8}{2}$ gefunden worden (Dumas); sein spec. Gew. im festen Zustande ist 1,048. Es destillirt leicht mit den Wasserdämpfen über und brennt mit sehr russender Flamme.

Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser löst es sich schwer; Alkohol, Aether, fette und flüchtige Oele lösen es leicht.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf normal-N. entstehen wenigstens zwei Produkte, Vierfachchlor-Naphtessaren und Doppeltchlor-Naphduen:

$$C^{10}H^8 + Cl^4 = C^{10}(H^8Cl^4)$$
$$C^{10}H^8 + Cl^2 = C^{10}(H^8Cl^2).$$

Zu gleicher Zeit entsteht Salzsäure, weil die Wirkung des Chlorgases sich auch auf den Wasserstoff der neuen Produkte erstreckt, wobei neue, aus denselben Gattungen abgeleitete Verbindungen entstehen. Werden diese Verbindungen für sich destillirt oder der Einwirkung von Kali dargeboten, so zerlegen sie sich in HCl und in Gattungen des G. Naphtalen. Man verdankt die Kenntniss dieser zahlreichen Produkte den verdienstvollen Arbeiten Laurents.

Brom bildet durch Einwirkung auf normal-N. augenblicklich Brom-N.; mit einem Ueberschuss von Brom entsteht Doppeltbrom-Naphtalen. Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an; beim Erwärmen erhält man nach einander Nitro-, Doppeltnitro- und Dreifachnitro-Naphtalen; bei verlängerter Einwirkung entsteht auch normal- oder Nitro-Phtalat (460) und normal-Oxalat:

$$C^{10}H^8 + O^8 = C^8H^6O^4 + C^2H^2O^4.$$

Kali greift es auf keine Weise an.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Wärme das normal-N. auf und verwandelt es in eine gepaarte Säure, welche ich weiter unten beschreiben werde (G. Sulfonaphtalat), unter gewissen, noch nicht genau ermittelten Umständen, bildet sich nach Berzelius eine zweite gepaarte Säure (G. Sulfonaphtinat). Rauchende Schwefelsäure im Ueberschuss angewandt, bildet dieselben gepaarten Säuren; bei einem Ueberschuss von N. erhält man normal-Sulfonaphtalid (20te Fam.):

$$2C^{10}H^8 + SO^3 = H^2O + C^{20}H^{14}SO^2.$$

Erhitzt man normal-N. mit einem Gemenge von Schwefelsäure, chromsaurem Kali und Wasser, so erfolgt eine Reaktion, die je nach der Menge Wasser sehr heftig oder nur schwach ist. Ein einziges Mal ist es Laurent gelungen eine Säure $C^{10}H^{6}O^{4}$ (G. Naphtesat) darzustellen.

516. *Chlor-Naphtalen* (Chloronaphtalas, Chloronaphtas La). — $C^{10}(H^{7}Cl)$. — Um diese Verbindung zu erhalten kocht man Doppeltchlor-Naphduen mit weingeistigem Kali; durch Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel aus, welches man durch Destillation reinigt. Es bildet sich auch in kleiner Menge durch Destillation des Doppeltchlor-Naphduens.

Das Chlor-Naphtalen ist ein farbloses Oel, welches sich in allen Verhältnissen im Aether löst. Es destillirt ohne Veränderung über und wird durch Kali nicht angegriffen. Brom zersetzt es unter Brausen; es entweicht Bromwasserstoffsäure und es bildet sich Chlorfünffachbrom-Naphtessaren:

$$C^{10}(H^{7}Cl) + Br^{6} = HBr + C^{10}(H^{6}ClBr^{5}.$$

Chlorgas verwandelt es in ein eigenthümliches Oel, welches sich durch Einwirkung von kochendem weingeistigem Kali in Dreifachchlor-N. verwandelt. Erfolgt die Einwirkung des Chlorgases in der Wärme so entsteht sogleich Dreifach- oder Vierfachchlor-N.

Doppeltchlor-Naphtalen. — (Chloronaphtales, Chlonaphtes La). — $C^{10}(H^{6}Cl^{2})$. — Diese Verbindung erscheint unter mehreren isomeren Modifikationen, je nach den Umständen unter welchen sie entsteht.

Dreifachchlor-Naphtalen (Chloronaphtalis). — $C^{10}(H^{5}Cl^{3})$. — Dieser Körper entsteht unter verschiedenen Umständen. hauptsächlich durch Destillation oder Behandeln mit Kali der chlorhaltigen Gattungen des G. Naphtessaren. Laurent hat mehrere isomere Modifikationen davon beschrieben.

Vierfachchlor-Naphtalen (Chlonaphtos La). — $C^{10}(H^{4}Cl^{4})$. — Laurent hat vier isomere Modifikationen dieser Verbindung beschrieben.

Sechsffachchlor-Naphtalen (Chlonaphtalas La). — C^{10}

(H^2Cl^6.). — Um es zu erhalten behandelt man die Dreifachchlorgattung lange in der Wärme durch Chlorgas. Weiche sechsseitige Säulen, die sich drehen lassen ohne zu brechen; im Alkokol und im Aether schwer löslich; ohne Zersetzung flüchtig und durch Kali unzersetzbar.

Das sechfachchor-N. wird durch kochende Salpetersäure schwer angegriffen; es verwandelt sich jedoch zuletzt in Sechsfachchlor-Naphtalol (Laurent):

$$C^{10}(H^2Cl^6) + O^3 = H^2O + C^{10}Cl^6O^2.$$

Ueberchlor-Naphtalen (Chlonaphtalis La). — $C^{10}Cl^8$; — Laurent hat diesen Körper durch Einleiten von Chlorgas in geschmolzenes Dreifachchlor-N. erhalten. Schwach gelb gefärbte, leicht zerbrechliche Nadeln, welche vierseitige Säulen bilden, deren Winkel 112°,30′ und 67°,30′ betragen. Diese Krystalle sind in kochendem Aether schwer löslich und werden durch Kali nicht angegriffen.

Brom-Naphtalen (Bromonaphtalas, Bronaphtas La). — $C^{10}(H^7Br)$. — Entsteht durch Einwirkung von Brom auf normal-Naphtalen. Wendet man einen Ueberschuss von Brom an, so erhält man Doppeltbrom-Naphtalen. Farbloses, ohne Zersetzung flüchtiges Oel, welches durch weingeistiges Kali nicht angegriffen wird. Chlor verbindet sich mit ihm zu $C^{10}H^7BrCl^2$.

Doppeltbrom-Naphtalen (Bronaphtes La). — $C^{10}(H^6Br^2)$. — Lange Nadeln, deren Durchschnitt ein aus einem Rhombus von 66—67° abgeleitetes Hexagon ist. In Alkohol und Aether leicht löslich, bei 59° schmelzbar; ohne Zersetzung flüchtig und durch Kali unzerlegbar.

Dreifachbrom-Naphtalen (Bronaphtis La). — $C^{10}(H^5Br^3)$. — Platte sehr feine Nadeln, die gegen 60° schmelzen.

Vierfachbrom-Naphtalen (Bronaphtos La). — $C^{10}(H^4Br^4)$. — Schiefe Säulen mit schiefer Basis, welche man durch Destillation des Sechsfachbrom-Naphtessarens erhält.

Bromdoppeltchlor-Naphtalen (Chlorebronaphis La). —

$C^{10}(H^5BrCl^2)$. — Man erhält es durch Einwirkung des Broms auf Doppeltchlor-N.

Es ist weich wie Wachs und krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten seiner ätherischen Lösung in Nadeln.

Doppeltchlordoppeltbrom-Naphtalen (Chlorebronaphtos, Bromechlornaphtos La). — $C^{10}(H^4Br^2Cl^2)$. — In kochendem Alkohol und Aether kaum lösliche, bei 170° schmelzbare Nadeln.

Bromdreifachchlor-Naphtalen. — $C^{10}(H^4BrCl^3)$. — Weiche farblose sechsseitige Säulen, die sich ohne Zersetzung verflüchtigen.

Doppeltbromdreifachchlor-Naphtalen (Bromechlonaphtus La). — $C^{10}(H^3Br^2Cl^3)$. — Durch Kochen von Doppeltbromfünffachchlor-Naphtessaren mit weingeistigem Kali erhält man ein weisses Pulver, welches man aus Aether krystallisiren lässt. Sehr glänzende schiefe Säulen mit schiefer Basis, die sich ohne Zersetzung verflüchtigen und durch Kali nicht angegriffen werden.

Lässt man Vierfachchlor-Naphtessaren mit Brom einen Monat lang im Sonnenlichte stehen, so erhält man nach Laurent einen im Aether beinahe unlöslichen Stoff, welcher sich ohne Zersetzung verflüchtigt und mit dem vorhergehenden Körper isomer ist (Chloribronaphtus La).

517. *Nitro-Naphtalen* (Nitronaphtalas, Ninaphtas La). — $C^{10}(H^7X)$. — Salpetersäure übt in der Kälte keine Wirkung auf normal-Naphtalen aus; allein in der Siedhitze zersetzt sie es rasch unter Bildung eines Oeles, welches beim Erkalten erstarrt. Man krystallisirt den festgewordenen Stoff drei bis vier Mal aus Alkohol und erhält so reines Nitro-N. (Laurent).

Es ist schwefelgelb, im Wasser unlöslich; in warmem Alkohol, Aether, Steinöl, Chlorschwefel leicht löslich. Beim Erkalten scheidet es sich aus allen seinen Lösungen in Form von zerbrechlichen Nadeln ab. Diese Krystalle sind sechsseitige Säulen mit abgestumpften spitzen Kanten, deren Kernform ein Rhombus von 100° und von 80° ist.

Das Nitro-N. schmilzt bei 43°; im Augenblick wo es wie-

der erstarrt, steigt das Thermometer auf 54°. Es ist ohne Zersetzung flüchtig, bei raschem Erhitzen zersetzt es sich aber unter Feuererscheinung indem sich Kohle absetzt.

Chlorgas verwandelt es in Vierfachchlor-Naphduen; in der Wärme erhält man Dreifach- oder Vierfachchlor-N. Brom verwandelt es in Doppeltbrom-N.

Kocht man es mit Schwefel so zersetzt es sich unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas.

Kochende Salpetersäure verwandelt es in Doppeltnitro-N. Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in Nitro-Sulfonaphtalat; kochendes, weingeistiges Kali zersetzt es nicht; erwärmt man es aber in einer Retorte mit etwas wasserhaltigem Baryt, so entbindet es Ammoniak, normal-N., einen ölartigen Körper und einen Stoff, dem Laurent den Namen *Naphtas* gegeben hat (1).

Doppeltnitro-Naphtalen (Nitronaphtales, Ninaphtes). — $C^{10}(H^6X^2)$. — Um diese Verbindung darzustellen bringt man Salpetersäure in einem grossen Kolben zum Sieden und gibt nach und nach normal-N. zu, so lange sich noch davon auflöst. Beim Erkalten setzen sich schwach gelb gefärbte Nadeln ab. Man wascht sie zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser und mit Alkohol (Laurent).

Das Doppeltnitro-Naphtalen ist im Aether sehr schwer löslich, im Alkohol löst es sich noch schwerer. Aus Salpetersäure krystallisirt es in vierseitigen Säulen, deren Kernform ein Rhombus von 67° und von 113° ist. Sie schmelzen bei 185°; kleine

(1) Man erhält diesen Körper durch Destillation von kleinen Mengen eines Gemisches von Nitro-N. mit 7 bis 8 mal seinem Gewicht Kalk oder Baryt. Es bleibt im Halse der Retorte in Form von kleinen Nadeln, welche man mit Aether abwascht, destillirt und dann wieder wascht. Er ist gelb, im Wasser und im Alkohol unlöslich, in Aether beinahe unlöslich, die kleinste Menge dieses Körpers reicht hin um augenblicklich eine grosse Masse Schwefelsäure violettblau zu färben; Wasser fällt ihn unverändert aus dieser Lösung. Laurent drückt seine Zusammensetzung durch $C^{20}H^{14}O$ aus; allein seine Analysen stimmen sehr schlecht mit dieser Formel.

Mengen dieses Körpers lassen sich unverändert destilliren, allein bei raschem Erhitzen zersetzt er sich.

Chlor entbindet in der Wärme salpetrige Dämpfe aus ihm und man erhält Doppeltchlor- oder Dreifachchlor-N. Weingeistiges Kali zersetzt ihn in der Siedhitze. Die Flüssigkeit wird zuerst roth, dann braun; es entbindet sich Ammoniak und wenn man das Kali durch Salpetersäure sättigt, so bildet sich ein reichlicher brauner Niederschlag.

Erwärmt man das Doppeltnitro-N. mit wasserhaltigem Kalk, so entbindet es normal-N., Ammoniak und ein braunes Oel.

Dreifachnitro-Naphtalen (Nitronaphtalis, Ninaphtis, Nitronaphtal). — $C^{10}(H^5X^3)$. — Um diese Verbindung darzustellen kocht man normal-Naphtalen einen oder zwei Tage lang mit Salpetersäure. Man erhält so schiefe rhombische Tafeln, welche gewöhnlich sehr unregelmässig gezahnt sind; manchmal erhält man Nadeln. Sie schmelzen über 200° und verflüchtigen sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand; bei raschem Erhitzen zersetzen sie sich mit Explosion. Sie lösen sich in weingeistigem Kali unter Entwicklung von Ammoniak auf und färben die Flüssigkeit roth. Säuren fällen aus der Lösung braune oder schwarze Flocken (Laurent, Marignac).

Geschlecht Amyläther $R+^2O$.

518. Pseudoäther, mit den GG. Mether (231) und Aether (298) homolog; Produkt der Einwirkung des Kali's oder des Schwefelkaliums auf Chlor-Valeren (344).

Normal-Amyläther (Amyläther). — $C^{10}H^{22}O$. — Erhitzt man Chlor-Valeren mit weingeistigem Kali unter einem gewissen Druck, so erhält man eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 110° oder 112° siedet und die obige Verbindung zu seyn scheint (Balard).

Schwefelamyläther (Schwefelamyl). — $C^{10}H^{22}S$. — Eine weingeistige Lösung von Chlor-Valeren wird in der Kälte durch eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium nicht zer-

setzt; setzt man aber das Gemisch durch Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe einem gewissen Druck aus, so erfolgt die Reaktion (344). Durch Zusatz von Wasser scheidet sich der Schwefel-A. aus; er siedet bei 216°, seine Dampfdichte ist 6,3. Er besitzt in hohem Grade den Geruch und den charakteristischen Nachgeschmack der Zwiebeln (Balard).

Geschlecht Menthol RO.

519. Aldehyd?

Normal-Menthol (Stearopten des Münzöls (1). — $C^{10}H^{20}O$ (Blanchet, Walter), — Dieser Körper, welcher hauptsächlich das Pfeffermünzöl ausmacht (*Mentha piperita L.*) stellt farblose Säulen dar mit dem eigenthümlichen Geschmack und Geruch dieses flüchtigen Oeles. Er ist in Wasser schwer löslich und löst sich leicht selbst in der Kälte, in Holzgeist, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; in Terpenthinöl löst er sich weniger leicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 34°; er siedet bei 213°,5 bei gewöhnlichem Druck. Durch verlängertes Sieden verändert er sich nach und nach und nimmt eine gelbbraune Farbe an; er brennt mit etwas russender Flamme. Seine Dampfdichte ist 5,62 (Walter).

Kalium liefert mit diesem Körper eine zähe Masse, welche durch Wasser zersetzt wird. Aetzkali greift ihn nicht an. Brom reagirt sehr heftig auf ihn. Phosphorsäure verwandelt ihn in normal-Menthen; Phosphorchlorid in Chlormenthen.

Zerreibt man in der Kälte 1 Th. normal-M. mit 2 Th. Schwefelsäure, so erhält man eine halbflüssige Substanz von schöner blutrother Farbe, welche durch Wasser wieder in das flüchtige Oel umgewandelt wird. Beim Erhitzen des Gemen-

(1) Es ist wahrscheinlich, dass die verschiedenen Arten von Münzöl aus normal-Menthol bestehen, welches mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff aus der Campherreihe vermischt ist. Kane hat einige Analysen über flüchtiges Oel aus *Mentha puleghium* und *Mentha viridis* angestellt (*Repert. de Chim.* 2ième Serie t. I. p. 107), da sie aber mit Flüssigkeiten, deren Siedpunkt nicht constant war, ausgeführt wurden, so ist es klar, dass man Kane's Formeln keinen Werth zuerkennen kann.

ges bildet sich eine gewisse Menge normal-Menthen und eine gepaarte Verbindung von Schwefelsäure und von M. Durch Einwirkung von Chlorgas auf normal-Menthol entstehen verschiedene Produkte, je nachdem man die Reaktion im Dunkeln oder im Sonnenlichte erfolgen lässt. Walter hat zwei Flüssigkeiten analysirt, wovon die eine ein Gemenge von $C^{10}(H^{16}Cl^{2})O + C^{10}(H^{15}Cl^{3})O$ und die andere ein Gemenge von $C^{10}(H^{12}Cl^{6})O + C^{10}(H^{13}Cl^{5})O$ gewesen zu seyn scheint.

Das normal-Menthol nimmt viel Salzsäure auf und verwandelt sich in eine dicke Masse, welche durch Wasser zersetzt wird. Unter dem Einfluss der Salpetersäure bildet sich eine eigenthümliche, noch nicht untersuchte Säure.

Die Analyse des Rautenöls (Ruta graveolens L.) hat Will Resultate geliefert, welche genau mit denen übereinstimmen, welche Walter bei der Analyse des Münzöls erhalten hat; möglicher Weise könnten beide Körper identisch seyn. Die durch Will beobachtete Dampfdichte scheint mir jedenfalls zu stark zu seyn.

Geschlecht Borneol $R-^{2}O$.

520. Die Normalgattung ist aus normal-Camphen (Mod. i.) durch Aufnahme von H^2O abgeleitet:

$$C^{10}H^{16} + H^2O = C^{10}H^{18}O.$$

Normal-Borneol (fester Borneocampher). — $C^{10}H^{18}O$. — Wird durch *Dryabalanops Camphora* ausgeschieden (Pelouze) und kommt auch in feuchtem Baldrianöl vor (Gerhardt).

Es stellt kleine Krystalle oder vielmehr Stücke von weissen, durchsichtigen, leicht zerreiblichen Krystallen dar, deren Geruch zugleich an den des gewöhnlichen Camphers und des Pfeffers erinnert und deren Geschmack scharf und brennend ist wie der der flüchtigen Oele.

Es sinkt im Wasser unter ohne sich darin aufzulösen, löst sich hingegen leicht im Alkohol und im Aether auf.

Es schmilzt gegen 198° und destillirt bei 212° ohne Ver-

änderung über. Durch gelindes Erwärmen mit wasserfreier Phosphorsäure verwandelt es sich in normal-Campher (Mod. i). Kocht man es mit concentrirter Salpetersäure so verliert es H^2 und verwandelt sich in Laurineencampher.

Geschlecht Camphol $R-{}^4O$.

521. Die Normalgattung bildet sich durch Ausscheidung von H^2 aus normal-Borneol unter dem Einfluss der Salpetersäure (Pelouze)

$$C^{10}H^{18}O + O = H^2O + C^{10}H^{16}O$$

Man erhält sie auch in kleiner Menge durch Behandeln mit Salpetersäure, des Salbeyöls (Rochleder), des Baldrianöls und des flüchtigen Oels des Wurmsamens (Gerhardt). Da sich durch Versuche ergeben hat, dass Baldrianöl normal-Borneol enthält, so ist wahrscheinlich die Bildung des normal-C. durch Einwirkung von Salpetersäure auf die anderen flüchtigen Oele ebenfalls der Gegenwart des Borneols zuzuschreiben. Jedoch hat Proust, ohne Salpetersäure anzuwenden, direkt einen campherartigen Stoff aus den flüchtigen Oelen gewisser Labiaten dargestellt (Rosmarin, Lavendel, Salbey) und Dumas hat die Identität des Laurineencamphers und des durch Proust selbst dargestellten Lavendelcamphers gefunden.

Behandelt man Bernstein in einer Retorte durch Salpetersäure, so condensirt sich in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche ebenfalls C. enthält. Man sättigt diese Flüssigkeit durch kohlensaures Kali und schüttelt sie mit Aether, welcher das C. auszieht (Döpping).

Normal-Camphol (Laurineencampher, Campheroxyd). — $C^{10}H^{16}O$. — Der officinelle Campher kommt in dem Holze und in der Rinde mehrerer Laurineen vor. Für den Bedarf des Handels und der Medicin gewinnt man ihn gewöhnlich in Japan, in Sumatra und in Borneo aus *Laurus camphora*.

Das normal-Camphol krystallisirt durch Sublimation oder aus Alkohol, in Octaëdern oder in Octaëdertheilen. Es ist

weiss, halb durchsichtig, wie Eis, von heissem, bitterem und brennendem Geschmack, von aromatischem, rosmarinartigem Geruch.

Sein spec. Gew. ist 0,986—0,996. Es schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, also vor dem normal-Borneol. Seine Dampfdichte ist 5,317 $= \frac{C^{10}H^{16}O}{2}$ (Dumas).

Für sich allein ist es schwer zu pulvern; es zertheilt sich aber leicht wenn man es mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet. Es verdunstet sehr leicht an der Luft, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; dieser Umstand erklärt die Kreisbewegungen kleiner Campherstückchen auf der Oberfläche des Wassers. Sein Streben sich in Dampf zu verwandeln ist so gross, dass es sich in kleinen glänzenden Krystallen an den oberen Theil der Gefässe sublimirt, worin man es aufbewahrt.

Alkohol löst es leicht auf (Campherspiritus), so wie Aether, fette und flüchtige Oele. Wasser löst nur $^1/_{1000}$ seines Gewichtes davon auf, indem es seinen Geschmack und Geruch annimmt. Das C. löst sich auch in Essigsäure auf.

Alkalische Lösungen scheinen auf normal-C. nicht zu reagiren, oder nur unbedeutende Mengen davon aufzunehmen. Lässt man aber Kalihydrat bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf diesen Körper reagiren, so verwandelt er sich in Campholat (Delalande):

$$C^{10}H^{16}O + (KH)O = C^{10}(H^{17}K)O^2.$$

Fremy hat Campherdämpfe bei angehender Glühhitze über Kalk geleitet und hat so das *Camphron* (1) erhalten, eine Flüssigkeit, welche bei 75° siedet und deren Natur und chemische Zusammensetzung noch nicht ermittelt sind. Bei einer noch höheren Temperatur hat derselbe Chemiker Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas und in der Vorlage schöne Krystalle von normal-Naphtalen erhalten (515).

Beim Durchleiten von Campherdämpfen über glühendes Eisen hat F. d'Arcet eine ölartige Flüssigkeit erhalten, welche

(1) Fremy drückt seine Zusammensetzung durch $C^{30}H^{44}O = 3C^{10}H^{16}O - 2H^2O$ aus.

Naphtalen enthielt und einen Kohlenwasserstoff, welcher wahrscheinlich mit Cinnamen C^8H^8 identisch war.

Ein Maas normal-C. verschluckt bei 0° und bei gewöhnlichem Druck 44 Maase salzsaures Gas, indem es ein flüssiges Oel bildet ($C^{10}H^{16}O,HCl$), welches durch Wasser augenblicklich in seine Bestandtheile zersetzt wird (Dumas).

Concentrirte Salpetersäure löst das *C.* in der Kälte zu einer Flüssigkeit auf (Campheröl), welche durch Wasser ebenfalls zersetzt wird. Lässt man die Säure in der Wärme reagiren, so entbinden sich salpetrige Dämpfe und das C. verwandelt sich nach und nach in normal-Camphorat:

$$C^{10}H^{16}O + O^3 = C^{10}H^{16}O^4.$$

Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure (Dumas, Delalande), oder von Chlorzink (Gerhardt) zerlegt sich das C. in H^2O und in normal-Cymen (512):

$$C^{10}H^{16}O = H^2O + C^{10}H^{14}.$$

Derselbe Kohlenwasserstoff scheint sich in Gesellschaft mit mehreren anderen Produkten bei der Destillation des C. mit concentrirter Schwefelsäure zu bilden. Das C. löst sich in reichlicher Menge in concentrirter Schwefelsäure auf. Wasser scheidet es grösstentheils wieder aus. Lässt man Campher zwei bis drei Tage lang auf dem Wasserbade mit zwei bis dreimal seinem Gewicht concentrirter Schwefelsäure digeriren und vermischt dann die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches im reinen Zustande farblos erscheint. Es besitzt dieselbe Zusammensetzung ([1]) und dieselbe Conden-

(1) Es scheint, dass mehrere flüchtige Oele diese Zusammensetzung besitzen. Das blaue Kamillenöl hat Wöhler Zahlen gegeben, welche sich der Formel $C^{10}H^{16}O$ nähern. Das über Kalilauge rectificirte Thujaöl ist nach den Versuchen von Schweizer in demselben Falle.

Durch Destillation von essigsaurem Kalk erhält man ausser normal-Aceton (266) eine kleine Menge eines Brandöles, welchem Kane den Namen *Dumasin* gegeben hat und welches ebenfalls die Zusammensetzung $C^{10}H^{16}O$ besitzt. Es ist eine beinahe farblose Flüssigkeit, deren Siedpunkt constant bei 221° liegt. Es besitzt einen

sation wie der feste Campher. Es wandelt sich auch unter dem Einfluss des Kalihydrates wieder in diesen Körper um (Delalande). Diese durch Schwefelsäure bewirkte Molecularumsetzung ist ganz der Umwandlung analog, welche Terpenthinöl unter dem Einfluss derselben Säure erleidet.

Uebergiesst man C. mit Brom, so löst es sich rasch auf und setzt, manchmal nach einigen Minuten, manchmal erst nach einigen Stunden schöne rothe Krystalle ab, welche gerade Säulen mit rhombischer oder rectangulärer Basis sind. Diese Krystalle enthalten $C^{10}H^{16}O + Br^2$ und zersetzen sich rasch an der Luft, indem sie Brom entbinden und C. zurücklassen (Laurent).

Trockenes Chlorgas greift das normal-C. selbst in den Sonnenstrahlen nur unbedeutend an. Um gechlorte Gattungen zu erhalten muss man den Campher in Phosphorchlorid auflösen und Chlorgas durch die Lösung leiten (Claus).

Jod übt eine andere Wirkung auf normal-C. aus als Chlor und Brom. Zerreibt man gleiche Theile beider Körper mit einander, so erhält man eine braune dicke Masse, welche bei der trockenen Destillation ausser Jodwasserstoffsäure einen oder zwei Kohlenwasserstoffe und ein sauerstoffhaltiges Oel (1) liefert.

Sechsfachchlor-Camphol. — $C^{10}(H^{10}Cl^6)O$ (Claus). —

sehr durchdringenden Aethergeruch, ist im Wasser unlöslich und löst sich im Alkohol und im Aether auf. Durch Erwärmen mit Salpetersäure liefert es eine eigenthümliche Säure. Seine Dampfdichte beträgt nach Kane 5,204 $= \frac{C^{10}H^{16}O}{2}$.

Die Gewürznelken enthalten einen krystallinischen Stoff, welcher ebenfalls dieselbe Zusammensetzung wie der Laurineencampher darbietet (Dumas, Ettling). Er ist geschmack- und geruchlos und sublimirt sich theilweise in weissen Krystallen (Bonastre).

(1) Claus, welcher diese Reaktion untersucht hat, gibt einem dieser Kohlenwasserstoffe den Namen *Camphin*; der andere wäre nach ihm Deville's Colophen. Er nennt das sauerstoffhaltige Oel *Camphocreosot*. Es besitzt die Eigenschaft sich in Kali aufzulösen. Die Formeln, welche der Verfasser aufstellt, sind übrigens nicht hinlänglich durch Versuche begründet.

Farbloser Körper, welcher die Consistenz von weissem Wachs hat.

Es existiren auch gechlorte Gattungen, welche sich vor dem Sechsfachchlor-C. bilden; allein es ist schwer sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Geschlecht Camphoryl $R-^6O$.

522. Produkt der Destillation des Doppeltcalcium-Camphorats.

Normal-Camphoryl. — $C^{10}H^{14}O$? — Bei der Destillation des camphersauren Kalks entweicht Wasser nebst einem bräunlichen Oel. Der Rückstand besteht aus kohlensaurem Kalk, durch Kohle schwarz gefärbt; im Halse der Retorte bleibt eine braune dicke Masse. Man trocknet das Oel über Chlorcalcium und destillirt es dann, indem man die erste Hälfte, deren Siedpunkt zwischen 170° und 180° liegt, für sich auffängt. Laurent hat diesem Produkt den Namen *Camphoryl* gegeben.

Es ist ein dünnflüssiges, farbloses, im Wasser unlösliches Oel, welches sich in Alkohol und besonders in Aether leicht löst. Es verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Salpetersäure greift es unter Entbindung von rothen Dämpfen an. Es ist ferner durch einen starken Geruch charakterisirt, welcher in hohem Grade an den von *Mentha puleghium* erinnert (Laurent).

Geschlecht Carvacrol $R-^6O$.

523. Man trifft die Normalgattung im flüchtigen Kümmelöl an (Carum carvi) ([1]), wo es mit normal-Camphen (Mod. p. 508) vermischt vorkommt.

Normal-Carvacrol (sauerstoffhaltiges Carviöl). — C^{10}

(1) Schweizer betrachtet das Carvacrol als ein Zersetzungsprodukt; allein beim Durchlesen seiner Arbeit überzeugt man sich, dass dieser Körper im Carviöl fertig gebildet ist. Die Formel $C^{40}H^{56}O^3$, welche er aus seinen Analysen ableitet, ist nach einem falschen Atomgewicht berechnet und muss verworfen werden. Die Analysen haben gegeben: Kohlenst. 80,3 (n. Atomgew.) Wasserst. 9,6 Meine Formel erfordert: Kohlenst. 80,0, Wasserst. 9,3.

$H^{14}O$. — Die beiden Bestandtheile des Carviöls lassen sich durch blose Destillation nicht trennen; vermischt man dieses Oel aber mit gepulvertem Kalihydrat so wird dieses braun und das normal-C. verbindet sich mit ihm; der Kohlenwasserstoff lässt sich dann durch Destillation trennen. Sobald der Rückstand anfängt dick zu werden, giesst man Wasser zu und destillirt weiter. Nach beendigter Destillation löst man denselben im Wasser auf und fällt das normal-C. durch Schwefelsäure. Es ist dann mit einem harzartigen Stoff vermischt und muss durch eine neue Destillation gereinigt werden.

Wasserfreie Phosphorsäure bewirkt dieselbe Umwandlung des Carviöls. Schweizer zieht sogar diese Säure dem Kali vor. Das reine normal-C. ist dickflüssig wie Olivenöl und farblos. Es ist schwerer als Wasser und löst sich in kleiner Menge darin auf. Es besitzt einen unangenehmen Geruch und einen scharfen lange anhaltenden Geschmack.

Es siedet bei 232°; seine Dämpfe greifen die Lungen stark an. Es brennt mit heller, sehr russender Flamme.

Es verschluckt Ammoniakgas, welches beim Erhitzen grösstentheils entweicht.

Salpetersäure greift das normal-C. heftig an und verharzt es. Vermischt man es mit Kalihydrat, so bräunt sich die Masse unter Wärmeentwicklung; beim Erwärmen wird das Gemisch dick und verharzt sich theilweise (Schweizer).

Kalium-Carvacrol. — $C^{10}(H^{13}K)O^2$. — In der Kälte greift Kalium das normal-Carvocrol nur langsam an; beim Erwärmen erfolgt aber eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Die Masse wird braun und immer dicker, und beim Erkalten erstarrt sie vollkommen; Wasser scheidet das normal-Carvacrol mit etwas Harz vermischt wieder aus.

Geschlecht Cuminol $R_^{8}O$.

524. Aldehyd, mit dem G. Benzoïlol (408) homolog.

Normal-Cuminol (sauerstoffhaltiges Kümmelöl). — $C^{10}H^{12}O$. — Das im Kümmelsamen (Cuminum Cyminum) vorkommende flüchtige Oel ist ein Gemisch von Cuminol und von

Cymen. Um das C. im reinen Zustande darzustellen destillirt man das flüchtige Oel im Oelbade bis 200°, bis bei dieser Temperatur nichts mehr übergeht. Der Rückstand wird dann rasch in einem Strom von kohlensaurem Gas destillirt und das Produkt in einer gutschliessenden Flasche aufgefangen (Gerhardt und Cahours).

Es ist eine farblose oder schwachgelbliche Flüssigkeit von starkem und lange anhaltendem Kümmelgeruch und von scharfem, brennendem Geschmack. Es macht auf dem Papier Flecken wie alle ätherischen Oele. Es siedet bei 220°, seine Dampfdichte ist 5,24.

Lässt man es lange an der Luft stehen, so färbt es sich und verharzt sich unter Bildung von Cuminsäure.

Kalihydrat verwandelt es in der Siedhitze in Cuminat, diese Umwandlung erfolgt beinahe augenblicklich, unter Entbindung von Wasserstoffgas, wenn man Cuminol in geschmolzenes Kali einträgt.

Chromsäure und feuchtes Chlorgas verwandeln es ebenfalls in Cuminsäure.

Salpetersäure verhält sich analog. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt dem normal-C. eine dunkelrothe Färbung; durch Zusatz von Wasser zu dem Gemisch scheidet sich eine dicke und schmutzige Masse aus (Gerhardt und Cahours).

Kalium-Cuminol (Potassio-Cuminol). — $C^{10}(H^{11}K)O$. — Erwärmt man ein Stückchen Kalium in Cuminol so entweicht Wasserstoffgas und man erhält eine gelatinöse Masse, welche durch Wasser in normal-C. und in Kali zersetzt wird. Festes Aetzkali bildet dieselbe Verbindung, wenn man es mit normal-C. erwärmt.

Chlor-Cuminol. — $C^{10}(H^{11}Cl)O$. — Leitet man im zerstreuten Lichte trockenes Chlorgas über trockenes normal-C. so wird das Gas absorbirt, während zugleich Salzsäure entweicht. Das Produkt ist gelblich, schwerer als Wasser, von sehr starkem Geruch; es zersetzt sich rasch an feuchter Luft, in Salzsäure und Cuminsäure. Bei der trockenen Destillation zerlegt es sich ebenfalls. Lässt man einen Tropfen Chlor-C.

in feuchter Luft liegen, so findet man es von einem Tag auf den andern in Krystalle von vollkommen weisser Cuminsäure verwandelt.

Brom-Cuminol. — $C^{10}(H^{11}Br)O$. — Trockenes Brom liefert, indem es auf normal-C. einwirkt, ein schweres Oel, welches sich wie die vorhergehende Gattung verhält.

Geschlecht Anethol $R^{-8}O$.

525. Mit dem G. Cuminol isomer. Man kennt mehrere flüchtige Oele, deren sauerstoffhaltige Bestandtheile dieselbe Zusammensetzung und dieselben chemischen Eigenschaften besitzen. Zwei dieser Oele, das Anisöl und das Fenchelöl gewinnt man aus Pflanzen, welche zu der Familie der Umbellaten gehören (*Pimpinella Anisum* und *Anethum Foeniculum*); (ein drittes aus der Stern-Anise *Ilicium anisatum*), einer Magnoliacée; ein viertes endlich, das Estragonöl, aus einer Composita (*Artemisia Dracunculus*).

Diese Oele enthalten ausserdem noch eine gewisse Menge eines Kohlenwasserstoffes, welcher für jedes unter ihnen verschieden ist. In Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften bieten sie einige Verschiedenheit dar. Das Anisöl erstarrt z. B. beinahe vollkommen bei mässiger Kälte, während die anderen eine viel stärkere Kälte aushalten bevor sie erstarren. Ihr Geruch ist übrigens nicht ganz derselbe. Sie gleichen sich aber in Bezug auf folgende Eigenschaften. Durch Behandeln mit Salpetersäure verwandelt sich ihr sauerstoffhaltiger Bestandtheil in Anissäure und in Oxalsäure:

$$C^{10}H^{12}O + O^6 = C^8H^8O^3 + C^2H^2O^4.$$

Er verbindet sich ferner mit concentrirter Schwefelsäure und mit gewissen Chlorüren, indem er sie roth färbt; Wasser zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung von weissen, harzartigen Flocken einer isomeren Modifikation. Destillirt man ihn endlich mit Chlorzink so geht eine zweite isomere, flüssige Modifikation über, deren Geruch für alle vier Oele identisch

ist und welche sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer gepaarten Verbindung auflöst (G. Sulfanethat).

Normal-Anethol — $C^{10}H^{12}O$. (Dumas, Cahours, Gerhardt). — Ich werde die verschiedenen Modifikationen dieses Körpers nach einander beschreiben.

α) Festes Anisöl, Fenchelöl oder Baldrianöl, Nach Cahours's Beobachtungen enthält das rohe Anisöl mehr als $^4/_5$ eines festen Stoffs. Man presst ihn zwischen Filtrirpapier aus, bis er es nicht mehr fleckt und krystallisirt ihn dann mehrere Male aus Alkohol von 0,85. Man erhält so sehr glänzende Blättchen, welche ungefähr das spec. Gewicht des Wassers besitzen und deren Geruch ungleich angenehmer ist als der des rohen Oeles. Dieser Körper lässt sich bei 0° leicht zerreiben, schmilzt bei 18° und siedet bei 222°. Er destillirt vollständig über, bekommt jedoch einen Stich ins Gelbe ([1]).

Lässt man ihn in festem Zustande an der Luft stehen, so bleibt er unverändert; erhält man ihn geschmolzen so verliert er nach und nach die Eigenschaft zu krystallisiren und verharzt sich vollkommen.

Das feste Anisöl verschluckt salzsaures Gas und bildet die Verbindung $C^{10}H^{12}O,HCl$ welches 19,80 pCt. Salzsäure enthält.

Schüttelt man dieses Oel mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt es sich beträchtlich und färbt sich roth. Wasser entfärbt das Produkt und scheidet die Modifi-

(1) Cahours hat die Dampfdichte des festen Anisöls fünfmal bestimmt und hat folgende Zahlen erhalten:

Temperatur:	Dampfdichte:
245 Grade	5,93
260	5,73
270	5,64
325	5,22
338	5,19

Die Formel $\frac{C^{10}H^{12}O}{2}$ gibt 5,11. Es ergibt sich hieraus, dass man die Dampfdichte dieses Oeles 100 Grade über seinem Siedpunkt bestimmen muss. Ich habe dieselbe Beobachtung über Extragonöl gemacht.

kation aus. Phosphorsäure, Antimonchlorür, Zinnchlorür verhalten sich analog.

Salpetersäure liefert durch Einwirkung auf Anisöl je nach ihrer Concentration Anisyl (445), normal-Anisat oder Nitro-Anisat (449) und normal-Oxalat; gewöhnlich erhält man auch einen harzartigen Stoff, das Doppeltnitro-A.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf Anisöl erhält man nach und nach mehrere gechlorte Gattungen des Geschlechtes A., unter welchen Cahours das Dreifachchlor-A. beobachtet hat. Brom bildet leicht Dreifachbrom-A.

Concentrirte und kochende Lösungen von ätzenden Alkalien greifen das Anisöl nicht an; erhitzt man es aber mit Kalikalk bei der Temperatur wo es siedet, so bildet sich eine kleine Menge einer eigenthümlichen, noch nicht untersuchten Säure.

Der feste Körper, welcher sich beim Abkühlen aus Fenchelöl oder Badianöl absetzt, besitzt ebenfalls die vorhergehenden Eigenschaften. Das normal-A. wird in diesen flüchtigen Oelen von einer grösseren Menge Kohlenwasserstoff begleitet (Blanchet und Sell, Cahours).

β) Bitteres Fenchelöl. Dieses Oel besteht aus zwei Bestandtheilen, wovon man den weniger flüchtigen durch Destillation leicht rein erhalten kann; diese Modifikation des normal-A. ist selbst bei 10° flüssig. Sie ist leichter als Wasser und siedet bei 225°, d. h. ungefähr bei der Temperatur, wo die Modifikation *α* ebenfalls übergeht. Durch Behandeln mit Salpetersäure liefert sie dieselben Produkte, wie die Modifikation *α*. Mit Brom gibt sie einen dickflüssigen Stoff, welcher schwer zu reinigen ist.

Der flüchtigere Theil des Fenchelöls besteht aus einem Kohlenwasserstoffe, welcher zu dem G. Camphen gehört (510) und die sonderbare Eigenschaft besitzt, Stickoxydgas zu verschlucken und eine krystallisirte Verbindung $C^{15}H^{24}N^{4}O^{4}$ zu bilden.

Estragonöl. Dieses flüchtige Oel ist durch Laurent und durch mich analysirt worden. Ich habe gefunden, dass es grösstentheils aus einer flüssigen Modifikation des normal-A.

besteht, welche sich gegen Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorüre gerade so verhält wie die feste Modifikation α.

Die Menge des im Estragonöl vorkommenden Kohlenwasserstoffs ist nicht bedeutend (1). Das rohe Oel siedet erst gegen 200° und dieser Siedpunkt steigt dann allmälig.

δ) Anisoïn. Giesst man auf Anis- oder Estragonöl Zinnchlorid, so wird es augenblicklich dick und liefert eine pechartige rothe Masse, in welcher man einige Krystallnadeln bemerkt. Diese Verbindung zerstört sich durch Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist. Durch Behandeln mit Wasser fällt man daraus die Modifikation δ, welche ich *Anisoïn* genannt hatte.

Durch freiwilliges Verdunsten seiner ätherischen Lösung setzt sich dieser Körper in warzenförmigen Krystallen ab, deren Beschaffenheit erst mit Hülfe einer Loupe deutlich wird. Diese Krystalle verbrennen ohne Rückstand auf einem Platinblech.

Vermischt man die ätherische Lösung mit Alkohol so fällt die Modifikation δ als weisse käseartige Masse nieder. Man kann sie auch durch Antimonchlorür erhalten. Zu diesem Behuf wird das Chlorür bis zur vollkommenen Sättigung in Estragonöl, welches sich roth färbt, aufgelöst und die Lösung einige Minuten lang mit viel Wasser gekocht. Der gebildete Niederschlag wird dann weiss und setzt sich auf dem Boden des Kolbens ab. Man sammelt ihn auf einem Filter und drückt ihn nach dem Auswaschen zwischen Filtrirpapier aus. Er bildet so eine zähe, gelbliche Masse, welche sich in Fäden ziehen lässt.

Man löst sie in etwas Aether auf und fällt die filtrirte Lösung durch schwachen Alkohol (Gerhardt).

Derselbe Körper bildet sich, wenn man Anisöl (Cahours) oder Estragonöl (Gerhardt) mit kleinen Mengen Schwefelsäure schüttelt und die Masse durch Wasser zersetzt; jedoch ist Zinnchlorid der Schwefelsäure vorzuziehen.

(1) Ich habe in den ersten Produkten der Destillation des Estragonöls gefunden: Kohlenstoff 81,25, Wasserstoff 8,6. Die Formel $C^{10}H^{12}O$ erfordert Kohlenstoff 81,0, Wasserstoff 8,1; die folgenden Produkte geben genau diese Zahlen.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure bildet sich eine gepaarte Säure (Laurent's *Draconschwefelsäure*), welche sich im Wasser löst, während ein Theil des Oels, mehr oder weniger verändert obenaufschwimmt.

Die nach der einen oder der andern Methode dargestellte Modifikation δ des normal-A. erscheint als ein fester, vollkommen weisser farbloser Körper, welcher über 100° schmilzt, im Wasser untersinkt ohne sich darin zu lösen, in Alkohol, selbst in der Hitze sich kaum löst, aber in Aether und flüchtigen Oelen löslicher ist. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf. Wasser fällt ihn aus dieser Lösung. Durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt er aus seiner ätherischen Lösung in Nadeln oder in krystallinischen Warzen (Cahours, Gerhardt).

Bei der Destillation verflüchtigt er sich theilweise, während ein anderer Theil in den ölartigen Zustand übergeht. Dieser Umstand lässt mich vermuthen, dass das Aequivalent des Anisoïns verdoppelt oder verdreifacht werden müsse.

Die unter diesen Umständen gebildete ölartige Modifikation scheint mir mit der folgenden identisch zu seyn.

Kochende Kalilauge greift die Modifikation δ nicht an.

ε) Tropft man auf geschmolzenes Chlorzink festes Anisöl oder Estragonöl, so gehen Oele über, welche in ihrem Geruch und in ihren anderen Eigenschaften genau mit einander übereinstimmen. Aus diesem Oel setzen sich manchmal Krystalle ab, welche wahrscheinlich die vorhergehende Modifikation sind.

Dieses Oel besitzt nach meinen Versuchen die Zusammensetzung $C^{10}H^{12}O$. Für seine Dampfdichte fand ich in einem Versuche die Zahl 5,35. Es löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure auf und ertheilt ihr eine schöne, carmoisinrothe Färbung. Wasser macht diese Färbung verschwinden und löst das Produkt vollkommen auf, ohne dass sich ein fester Körper abscheidet. Häufig ist die Lösung milchig (man sehe G. *Sulfanethat*).

Dreifachchlor-Anethat. — $C^{10}(H^{9}Cl^{3})O$. — Leitet man

Chlorgas in Anisöl, so wird dieses Gas unter lebhafter Wärmeentwicklung und Entbindung von salzsauren Dämpfen verschluckt. Analysirt man die Produkte der Reaktion, so findet man, dass sie um so reicher an Chlor sind, je länger dieses Gas auf das Oel eingewirkt hatte. Das Dreifachchlor-Anethol ist farblos, sirupdick und zersetzt sich bei der Destillation vollkommen. Lässt man Chlorgas in der Wärme darauf einwirken, so verwandelt es sich in andere chlorhaltige Gattungen derselben Geschlechter (Cahours).

Vierfachchlor-Anethol (Draconylchlorür, Chlorodraconyl). — $C^{10}(H^8Cl^4)O$. — Durch Einleiten von Chlor in Estragonöl hat Laurent Produkte erhalten, welche denen, die Cahours mit Anisöl dargestellt hatte, ähnlich waren. Eines darunter hatte die Consistenz des Terpenthins; es scheint das Vierfachchlor-A. zu seyn (1).

Dreifachbrom-Anethol (Bromanisal). — $C^{10}(H^9Br^3)O$. — Trägt man nach und nach Brom in Anisöl, so erwärmt sich das Gemenge unter Entbindung von viel H*Br*; bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom erstarrt es nach einiger Zeit. Das Produkt wird in der Kälte durch etwas Aether behandelt, um eine gewisse Menge eines bromhaltigen Oeles auszuziehen, und dann aus kochendem Aether krystallisirt.

Das Dreifachbrom-A. erscheint in ziemlich ansehnlichen glänzenden Krystallen; es ist geruchlos, knirscht unter den Zähnen und löst sich im Wasser nicht auf.

In Alkohol ist es schwer löslich. Es zersetzt sich etwas über 100°. Bei der Destillation zersetzt es sich vollständig unter Entwicklung von Bromwasserstoffgas. Ueberschüssiges Brom scheint nicht auf es einzuwirken (Cahours).

Doppeltnitro-Anethol (Nitroanisid). — $C^{10}(H^{10}X^2)O$. — Der harzartige gelbe Stoff, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisöl entsteht, scheint diese Zusammensetzung

(1) Laurent betrachtet es als Estragonöl, welches, wie die Hyperhalide, Chlor im Ueberschuss enthalten würde; ich glaube nicht, dass dem also sey. Die Chlorbestimmung ist übrigens nicht gemacht worden.

darzubieten. Er schmilzt bei 100° und verwandelt sich durch Kali in einen schwarzen Stoff unter Entwicklung von viel Ammoniak (Cahours).

Geschlecht Caprat RO^2.

526. Einbasisches Salz, mit den GG. Formiat, Acetat, Butyrat, Caproat, Caprylat u. s. w. homolog.

Die flüchtigen fetten Säuren, welche bei der Verseifung der Kuhbutter entstehen und durch Destillation des Produktes mit Schwefelsäure übergehen, lassen sich vermöge der ungleichen Löslichkeit ihrer Barytsalze trennen. Das Baryum-Butyrat und das Baryum-Caproat sind löslicher als das Caprylat und Caprat (Lerch).

Normal-Caprat (Caprinsäure). — $C^{10}H^{20}O^2$ (Lerch). — Diese Säure stimmt in ihren Eigenschaften mit der Capronsäure überein (375). Ihr spec. Gewicht ist 0.91; schüttelt man sie bei 11°,5 so verwandelt sie sich in eine Masse von Nadeln, welche bei 16°,5 noch fest bleiben und bei 18° vollkommen flüssig werden. Ihr Geruch erinnert an den des Bocks. Sie löst sich bei 20° in 6 Th. Wasser und in allen Verhältnissen im Alkohol auf (Chevreul).

Möglicherweise könnte die flüssige Säure, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl entsteht, mit Caprinsäure identisch seyn.

Baryum-Caprat. — $C^{10}(H^{19}Ba)O^2$. — Krystallisirt beim Erkalten in Nadeln oder kleinen, glänzenden Schuppen, welche dendritenartig gruppirt sind. Durch diesen Charakter unterscheidet sich das Baryum-Caprat vom Caprylat (Lerch).

Es ist im Wasser sehr schwer löslich, enthält kein Krystallwasser und verändert sich nicht an der Luft. Seine wässrige Lösung zersetzt sich ebenfalls nicht durch längeres Stehen an der Luft.

Das durch Chevreul untersuchte Baryum-C. enthält nach Lerch Baryum-Caprylat.

Lerchs *Baryum-Vaccinat* ist wahrscheinlich ein Gemisch von Butyrat und von Caproat.

Geschlecht Valeramylol RO^2.

527. Einalkoholischer Aether mit dem G. Caprat isomer; gebildet durch die Valeriansäure und den Alkohol der fünften Familie.

Normal-Valeramylol (Valeraldehyd, Valeramyläther). — $C^{10}H^{20}O^2$ (Dumas und Stass, Balard). — Vermischt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure und gibt dann normal-Amylol in die Flüssigkeit, so erhitzt sich das Gemenge; es bildet sich Chromalaun und Valeriansäure bleibt in der Flüssigkeit gelöst, während normal-V. als ein Oel oben aufschwimmt. Man erhält es auch direkt mit normal-Amylol und Valeriansäure.

Es ist eine Flüssigkeit, deren Geruch an den erinnert, welcher sich manchmal bei der Gährung der ausgepressten Weintrauben entwickelt. Sie siedet bei 196°. Ihre Dampfdichte ist gleich 6,17 gefunden worden. Kali zersetzt sie in Kalium-Valerat und in normal-Amylol (Balard).

Geschlecht Terebol RO^2.

528. Mit den GG. Caprat und Valeramylol isomer. Die normal-Gattung wird aus dem G. Camphen durch Aufnahme von $2H^2O$ gebildet:

$$C^{10}H^{16} + 2H^2O = C^{10}H^{20}O^2.$$

Normal-Terebol (Terpenthinölhydrat, Wiggers Krystalle, Lorbeerölcampher). — $C^{10}H^{20}O^2 + aq.$ — Setzt man Terpenthinöl der Einwirkung einer starken Kälte aus, so scheiden sich oft Krystalle eines campherartigen Stoffes daraus ab. In feuchtem Terpenthinöl bilden sich ebenfalls Krystalle, welche sich an den Stellen ansetzen, wo ein Tropfen Wasser hängt (Dumas). Man kann sie nach Belieben durch Zusatz von Salpetersäure und von Alkohol zu Terpenthinöl darstellen (Wiggers). Am besten wendet man folgende Verhältnisse an; 4 Liter gewöhnliches Terpenthinöl, 3 Liter Alkohol zu 36° und 1 Liter käufliche Salpetersäure. Nach Verlauf eines Monats oder nach

sechs Wochen kann man schon 236 Gr. reine Krystalle erhalten. Das Oel fährt fort sich umzuwandeln und man erhält eine bedeutende Menge Campher. Citronen- und Bergamottöl geben ganz dasselbe Produkt (Deville); es ist auch mit Lorbeeröl dargestellt worden (Stenhouse).

Diese Krystalle enthalten 1 Aeq. Terpenthinöl und 3 Aeq. Wasser (Dumas und Peligot, Deville). Bei der Sublimation verlieren sie 1 Aeq. Wasser (Deville) und besitzen dann die Zusammensetzung (1) $C^{10}H^{20}O^2$ (Blanchet und Sell).

Die Krystalle, welche sich aus feuchtem Basilienöl oder Cardamomenöl absetzen besitzen dieselbe Zusammensetzung wie die vorhergehenden (Dumas und Peligot). Durch Krystallisiren aus Alkohol erhält man sie in vierseitigen Säulen mit rectangulärer Basis, sehr durchsichtig und schön ausgebildet. Dieser Körper schmilzt bei 103° unter Entbindung einer kleinen Menge Wasser; bei einer höheren Temperatur verliert er mehr Wasser. Nach dem Erkalten bleibt er einige Zeit lang zähe und wird erst nach und nach wieder fest. Erhitzt man die Krystalle rasch so zersetzen sie sich vollständig und ohne Rückstand in $C^{10}H^{20}O^2$ und in Wasser (Dumas).

Das trockene normal-T. schmilzt bei 150° und siedet constant bei 254°, jedoch sublimirt es sich schon vor seinem

(1) In Liebig's Handbuch ist irrthümlich angeführt, dass der Campher des Terpenthinöls von Blanchet und Sell 2 At. und der von Dumas und Peligot 6 At. Wasser enthält. Man muss 2 und 3 Atome oder 4 und 6 Atome lesen, je nachdem das Terpenthinöl durch $C^{10}H^{16}$ oder durch $C^{20}H^{32}$ ausgedrückt wird. Alle diese Chemiker haben denselben Körper analysirt, mit dem einzigen Unterschied, dass die einen den sublimirten, die anderen den aus Alkohol krystallisirten Körper angewandt haben. Die durch Boissenot und Persoz beschriebenen Krystalle (*Ann. de Chim. et de Phys.* Bd. XXX. S. 442) sind ebenfalls derselbe Körper. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Krystalle, welche sich manchmal aus Citronenöl absetzen, nicht dieselbe Zusammensetzung besitzen. Sie schmelzen bei 45° (Boissenot und Persoz, *Ann. de Chim. und Phys.* Bd. XLI. S. 434) und enthalten nach Mulder (*Ann. der Pharm.* Bd. XXXI. S. 69.) Kohlenstoff 55,0, Wasserstoff 9,16, d. h. $C^{10}H^{16} + H^4O^2 + O^3$. Die Krystalle, welche dieser Chemiker aus Bergamottöl gewonnen hatte, gaben Kohlenstoff 67,0, Wasserstoff 3,8.

Siedpunkt. Es ist ohne Zersetzung flüchtig. Seine Dampfdichte ist durch Versuche gleich 6,257 = 2 Vol. gefunden worden. Es löst sich in 200 Th. kaltem und 22 Th. kochenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten. Alkohol und Aether lösen es ebenfalls (Dumas und Peligot).

Das normal-T. löst sich in der Kälte ohne Veränderung in Salpetersäure auf; in der Wärme wird es zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit rother Farbe auf; verdünnt man die saure Flüssigkeit mit Wasser, so fällt ein harzartiger Stoff nieder. Essigsäure löst die Krystalle von normal-T. selbst in der Kälte leicht auf; Salzsäure erst in der Wärme. Concentrirte Kali- oder Natronlösungen scheinen nicht auf sie einzuwirken; im verdünnten Zustande lösen sie dieselben auf (Boissenot und Persoz).

Behandelt man sie durch wasserfreie Phosphorsäure, so erhält man ein farbloses Oel, welches bei der Destillation Tereben, $C^{10}H^{16}$ (Mod. a) und Colophen $C^{20}H^{32}$ liefert.

Sie verschlucken salzsaures Gas unter Bildung von Wasser und von festem Doppeltchlor-Citrehydren (a) und einer kleinen Menge desselben flüssigen Körpers a.

Bei der Behandlung des Terpenthinöls durch Salpetersäure und Alkohol verwandelt sich nicht die ganze Menge des Oels in normal-T. Es bleibt ein Theil davon flüssig, welcher nach einem Contakt von 2 Jahren mit der Säure doch noch viel unzersetztes Oel enthält, wie man durch Destillation erkennen kann. Es ist jedoch noch ein dickeres Produkt darin enthalten welches bei 220° siedet und einen eigenthümlichen Geruch besitzt (Deville).

Geschlecht Campholat $R^{-2}O^2$.

529. Einbasisches Salz, mit den GG. Acrylat (3te Fam.), Oleat (18te Fam.) u. s. w. ([1]) wahrscheinlich homolog. Die

(1) Im Falle die Homologie der Oelsäure oder Elaïdinsäure mit Campholsäure wirklich stattfände, so müsste sich letztere durch Einwirkung von geschmolzenem Kali in zwei homologe Salze RO^2 (Acétat und Caprylat?) zerlegen.

Kaliumgattung entsteht durch direkte Verbindung von (KH)O mit normal-Camphol (Laurineencampher) unter dem Einfluss eines starken Druckes; ich habe diese Reaktion schon angeführt (145).

Normal-Campholat (Campholsäure). — $C^{10}H^{18}O^2$. — Um es zu erhalten löst man das Produkt der Einwirkung von Kalikalk auf Campher im Wasser auf und zersetzt die Lösung durch eine Säure. Es setzt sich dann eine Krystallmasse ab, welche man durch Destillation reinigt. Das normal-C. ist farblos und krystallisirt leicht aus einem Gemisch von Alkohol und von Aether. Es schmilzt bei 80° und siedet gegen 250° ohne Veränderung. Es ist im Wasser unlöslich, ertheilt ihm jedoch einen schwach aromatischen Geruch. Seine Dampfdichte ist gleich 6,058 gefunden worden (Delalande).

Destillirt man es mit wasserfreier Phosphorsäure, so liefert es einen Kohlenwasserstoff C^9H^{16}.

Silber-Campholat. — $C^{10}(H^{17}Ag)O^2$. — Käsartige Flocken, durch doppelten Austausch mit neutralem campholsaurem Ammoniak und mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt.

Calcium-Campholat. — $C^{10}(H^{17}Ao)O^2$. — Schneeweisses krystallinisches Pulver, dargestellt durch Uebersättigen von normal-C. mit Ammoniak und Fällen der beinahe kochenden Lösung durch Chlorcalcium. Bei der trockenen Destillation liefert das Calcium-C. ein Oel $C^{19}H^{34}O$.

Geschlecht Eugenol $R-{}^8O^2$.

530. Wahrscheinlich ein Aldehyd mit dem G. Salicylol homolog, mit dem G. Cuminat isomer.

Das Oel, welches man aus den Gewürznelken und aus dem spanischen Pfeffer durch Destillation mit Wasser gewinnt, ist ein Gemisch von zwei Bestandtheilen, wovon der eine die Zusammensetzung des Terpenthinöls besitzt (Ettling), und folglich zu den Camphenen (510) gehört, und der andere, sauerstoffhaltige, das normal-E. darstellt. Im reinen Zustande ist das rohe Oel farblos und erstarrt nicht bei 18°. Sein spec. Gewicht variirt nach Bonastre von 1,055 auf 1,060.

Normal-Eugenol (Eugeninsäure, sauerstoffhaltiges Gewürznelkenöl). — $C^{10}H^{12}O^2$ (1). — Um diesen Körper zu trennen vermischt man das rohe Oel mit Kali- oder Natronlauge. Es bildet sich eine krystallinische und butterartige Masse, welche man mit Wasser verdünnt und destillirt. Das indifferente Oel condensirt sich in der Vorlage und schwimmt über dem Wasser; der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer Masse von Kalium-E., wovon man das normal-E. durch eine Mineralsäure abscheidet.

Das durch Destillation gereinigte normal-E. stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit dar. Sein spec. Gewicht ist 1,079. Es röthet Lackmus (?) und besitzt einen gewürzhaften brennenden Geschmack und einen starken Geruch nach Gewürznelkenöl. An der Luft verharzt es sich rasch, daher es nöthig ist, es in einen Strom von kohlensaurem Gas zu rectificiren. Sein Siedpunkt liegt bei 243° (Ettling).

Es gibt mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt krystallisirbare Salze. Die anderen Reaktionen des reinen normal-E. sind nicht bekannt. Das rohe Gewürznelkenöl nimmt viel Chlor auf, indem es sich färbt und sich in eine harzähnliche Masse verwandelt. Schwefelsäure färbt es roth und verharzt es auch theilweise. Concentrirte Salpetersäure greift es selbst in der Kälte heftig an und bildet Oxalsäure und einen harzartigen Stoff.

Ammoniak-Eugenol (eugeninsaures Ammoniak). — $C^{10}H^{12}O^2,NH^3$. — Leitet man trockenes Ammoniakgas in normal-E. so werden 9,85 pCt. davon aufgenommen (Dumas), während

(1) Das sauerstoffhaltige Gewürznelkenöl ist von Dumas und Ettling analysirt worden. Dumas hat $2^1/_2$ pCt. Kohle und $^2/_{10}$ pCt. Wasserstoff weniger gefunden als Ettling. Diese Analysen wurden etwas später durch Bökmann wiederholt, welcher Ettlings Angaben bestätigt hat. Er fand Kohlenstoff 72,7 (alt. At.), Wasserstoff 7,4. Erwägt man, dass diese Verbrennungen nicht durch Sauerstoffgas ergänzt wurden, so kann man, wie ich glaube, diese Zahlen durch die Formel $C^{10}H^{12}O^2$ ausdrücken, welche erfordert: Kohlenstoff 73,17 (neues At.), Wasserstoff 7,32. Das Gewürznelkenöl muss übrigens einer neuen Untersuchung unterworfen werden.

das Oel dick wird und sich in einen krystallinischen Stoff verwandelt (1).

Diese Verbindung wird an der Luft flüssig (Bonastre). Flüssiges Ammoniak gibt ebenfalls Krystalle, welche sich im körnigen Zustande absetzen.

Kalium-Eugenol. — $C^{10}(H^{11}K)O^{2}$? — Die Krystalle, welche Kali mit normal-E. bildet, sind beinahe geruchlos; ihr Geschmack ist zugleich alkalisch und scharf wie der des normal-E. Sie lösen sich in 10 bis 12 Th. kalten Wassers (2) auf.

Natrium-Eugenol. — $C^{10}(H^{11}Na)O^{2}$? — Seidenartige Fasern oder Warzen.

Baryum-Eugenol. — $C^{10}(H^{11}Ba)O^{2}$? — Man erhält diese Verbindung leicht wenn man normal-Eugenol mit Barytwasser sieden lässt. Sie krystallisirt in sehr dünnen, platten, manchmal ineinander verschlungenen Nadeln, mit Perlmutterglanz (Bonastre). Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol (3).

Strontianwasser verhält sich wie Barytwasser.

Calcium-Eugenol. — Man erhält es in dünnen, glimmerartigen Tafeln von gelblicher Farbe.

Magnesium-Eugenol. — Gebrannte Magnesia bildet in der Kälte mit normal-Eugenol eine sehr feste und unkrystallisirbare Verbindung. Das Magnesium-E. ist im Wasser vollkommen unlöslich.

(1) Meine Formel erfordert eine Absorption von 10,3 pCt. Ammoniak.

(2) Dumas fand 12 pCt. Kali darin und drückt sie durch $2[C^{40}H^{18}O^{8}],K^{2}O + H^{2}O$ aus, allein man erhält sie nur selten frei von Oel.

(3) Liebig fand in dem aus Alkohol krystallisirten Salz 32 pCt. Baryt; meine Formel erfordert 32,8 pCt. Derselbe Chemiker spricht von einem Barytsalze, welches 17 pCt. Basis enthält, und welches man erhält, wenn das Salz nicht aus Alkohol krystallisirt. Es ist höchst wahrscheinlich, dass dieses Salz ein Gemenge von normal-E. und von Baryum-E. war und dass man letzteres Salz nur durch Krystallisiren aus Alkohol erhalten kann.

Blei-Eugenol. — Die löslichen Gattungen des G. E. geben mit Bleiessig eine gelbliche, pflasterartige Masse.

Die löslichen E. fällen schwefelsaures Kupferoxyd himmelblau oder grün; sie färben schwefelsaures Eisenoxydul lilablau, schwefelsaures Eisenoxyd zuerst roth, dann violett und selbst blau (Bonastre).

Bonastre hat im Gewürznelkenwasser gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen bemerkt, welche er Eugenin nennt und die nach Dumas die Zusammensetzung des normal-E. darbieten. Vielleicht verhalten sich diese Krystalle zu diesem Körper wie das Benzoïn zum normal-Benzoïlol.

Geschlecht Santonin $R-^8O^2$.

531. Mit den GG. Eugenol und Cuminat isomer. Die Normalgattung ist durch Kahler und Alms in den Blumenspitzen von verschiedenen Arten von *Artemisia* und im Wurmsaamen, welcher aus Blumenknospen derselben Pflanzen besteht, entdeckt.

Normal-Santonin. — $C^{10}H^{12}O^2$? (1) — Um diesen Körper zu erhalten zieht man ein Gemenge von Wurmsaamen mit etwas Kalk in der Wärme durch Alkohol aus, verjagt den Alkohol durch die Destillation und übersättigt den Rückstand mit Essigsäure. Das gefällte Produkt wird durch Auflösen im Alkohol und Behandeln der Lösung mit Thierkohle gereinigt (Trommsdorf d. J.)

Das normal-S. krystallisirt in sechsseitigen platten Säulen oder in farblosen ineinander verschlungenen Krystallen, welche am Lichte gelb werden. Es ist geruchlos; seine alkoholische Lösung schmeckt höchst bitter; sein spec. Gew. ist 1,247.

Es schmilzt bei 136° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es sublimirt sich ohne Veränderung. In kaltem Wasser ist es bei-

(1) Meine Formel ist aus der Analyse von Ettling berechnet. Dieser Chemiker hat erhalten: Kohlenstoff (alt. Atomg.) 73,63 und Wasserstoff 7,21. Es ist jedoch nothwendig sie durch die Reaktionen zu prüfen, denn ich gebe sie nur provisorisch.

nahe unlöslich, in kochendem etwas löslicher. Kochender Alkohol löst es leicht auf; Aether weniger leicht.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung auf; diese Lösung wird durch Wasser gefällt; nach und nach wird sie roth und liefert eine harzähnliche Masse. Rauchende Salpetersäure löst es ebenfalls auf; im verdünnten Zustande scheint sie es in der Siedhitze in Oxalsäure zu verwandeln.

Chlorgas greift es in der Hitze an unter Bildung eines braunen Stoffs, welcher sich in Alkohol und in den Alkalien leicht löst. Es löst sich in den feuerbeständigen Alkalien und liefert mit ihnen bestimmte Verbindungen. Ammoniak scheint sich nicht mit ihm zu verbinden.

Kalium-Santonin (santoninsaures Kali). — Das normal-S. löst sich in der Siedhitze in Aetzkali auf; Säuren fällen es wieder aus dieser Lösung. Um das Kalium-S. zu erhalten, dampft man eine Lösung von kohlensaurem Kali mit normal-S. zur Trockene ab, und zieht die Masse durch Alkohol aus. Das Kalium-S. ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird beim Erhitzen roth, und besitzt eine schwach alkalische Reaktion und einen bitteren Geschmack. Seine wässrige Lösung zersetzt sich beim Sieden, indem sie das normal-S. im krystallinischen Zustande absetzt.

Natrium-Santonin. — Strahlenförmige, seideglänzende Nadeln.

Calcium-Santonin. — Man erhält es in seideglänzenden Nadeln durch Abdampfen eines Gemisches von normal-S., von Kalk und von wässrigem Alkohol. Der Rückstand wird im Wasser aufgelöst, der Ueberschuss von Kalk durch kohlensaures Gas entfernt und die filtrirte Lösung zum Krystallisiren abgedampft.

Man erhält das Baryum-S. auf dieselbe Weise.

Zink-Santonin. — Die wässrige Lösung des Kalium-S. fällt schwefelsaures Zinkoxyd in weissen, im Wasser löslichen Flocken.

Blei-Santonin. — Kalium-Santonin fällt essigsaures Bleioxyd in weissen Flocken, welche aus Alkohol in farblosen Na-

deln krystallisiren. Die Silber- und Quecksilberoxydulsalze werden ebenfalls weiss gefällt. Quecksilberoxydsalze werden nicht gefällt.

Eisenoxydsalze werden gelb gefällt.

Alle Metallverbindungen des Geschlechtes S. werden durch verlängertes Sieden mit Wasser zersetzt, indem normal-S. sich wieder abscheidet (Trommsdorff).

Geschlecht Cuminat $R-{}^{8}O^{2}$.

532. Einbasisches Salz, mit den GG. Eugenol und Santonin isomer. Es bildet sich unter mancherlei Umständen durch Oxydation des G. Cuminol (Gerhardt und Cahours):

$$C^{10}H^{12}O + O = C^{10}H^{12}O^{2}.$$

Normal-Cuminat (Cuminsäure). — $C^{10}H^{12}O^{2}$. — Man tropft auf geschmolzenes Aetzkali Kümmelöl oder Cuminol. Jeder Tropfen wird bei Berührung mit Kali roth und bald nachher weiss und fest unter Entbindung von Wasserstoffgas. Die im Wasser aufgelöste Masse liefert durch Vermischen mit Salpetersäure oder Salzsäure reichliche Flocken, welche aus Alkohol in schönen prismatischen Tafeln krystallisiren. Ihr Geschmack ist entschieden sauer, ihr Geruch schwach und erinnert an den der Wanzen.

Im reinen Zustande schmilzt die Cuminsäure einige Grade über 100^{0} und siedet über 250^{0}. Sie verflüchtet sich jedoch schon zum Theile mit den siedenden Wasserdämpfen. Sie sublimirt sich leicht ohne Zersetzung in sehr schönen Nadeln. Ihr Dampf ist sauer und erstickend.

Sie ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, kochendes Wasser löst sie besser, Alkohol und Aether mit Leichtigkeit.

Im reinen Zustande löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure, ohne sich zu färben, auf. Durch trockene Destillation mit Kalk oder Baryt zerlegt sie sich in Kohlensäure und in Bumen $C^{9}H^{12}$ (Gerhardt und Cahours).

Kalium-Cuminat. — $C^{10}(H^{11}K)O^{2}$. — Zerfliessliches Salz, welches man nicht in regelmässiger Form erhält.

Ammoniak-Cuminat. — Man erhält es mit Cuminsäure und Ammoniak in feinen Bündeln, welche an der Luft ihren Glanz verlieren.

Baryum-Cuminat- — $C^{10}(H^{11}Ba)O^2$. — Man erhält dieses Salz in perlmutterglänzenden weissen Schuppen durch Sättigen von Cuminsäure mit kohlensaurem Baryt. Wendet man eine heisse und concentrirte Lösung an, so setzt sich das Salz gleich nach dem Filtriren ab, und jeder Krystall schimmert im Augenblick seiner Bildung mit allen Farben des Regenbogens.

Silber-Cuminat. — $C^{10}(H^{11}Ag)O^2$. — Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu cuminsaurem Kali erhält man einen weissen käseartigen Niederschlag, welcher am Lichte rasch schwarz wird. Dieses Salz hinterlässt nach dem Glühen einen Rückstand von gelbem Kohlensilber CAg^2. Bei der trocknen Destillation liefert es Kohlensäure, Cuminsäure und Cumen (Gerhardt und Cahours).

Geschlecht Sassafrol $R-^{10}O^2$.

533. Das ätherische Oel, welches man aus dem Holze von *Laurus Sassafras* gewinnt, stellt eine gelbliche Flüssigkeit von scharfem Geschmack dar, deren Geruch an den des Fenchels erinnert. Sein spec. Gew. ist 1,09. Bei der Destillation entwickelt es schon bei 115° Dämpfe, allein der Siedpunkt steigt rasch bis auf 228°, wo er constant bleibt. Umgibt man es mit einer Kältemischung (12 Th. Eis, 5 Th. Kochsalz, 5 Th. salpetersaures Ammoniak), so erfüllt es sich mit grossen Krystallen, welche ich normal-Sassafrol nennen will.

Normal-Sassafrol. — $C^{10}H^{10}O^2$. — Um diese Krystalle zu reinigen drückt man sie rasch zwischen Filtrirpapier aus, schmilzt sie und lässt sie wieder auf dieselbe Weise krystallisiren (St. Evre).

Achtfachbrom-Sassafrol. — $C^{10}(H^2Br^8)O^2$. — Giesst man Brom in Sassafrasöl, so erfolgt eine heftige Reaktion. Es entbinden sich reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure,

und sobald die Entwicklung dieses Gases sufhört, erstarrt das Oel plötzlich zu einer krystallinischen Masse von der angegebenen Zusammensetzung (Saint-Evre).

Geschlecht Naphtalol $R-^{14}O^3$.

534. Aldehyd, gebildet durch Oxydation gewisser chlorhaltiger Gattungen, welche zu den Geschlechtern Naphtessaren und Napthalen gehören:

$$C^{10}(H^7Cl^5) + O^2 = 3HCl + C^{10}(H^4Cl^2)O^2$$
$$C^{10}(H^2Cl^6) + O^3 = H^2O + C^{10}Cl^6O^2.$$

Die Gattungen des G. Naphtalol verwandeln sich durch Einwirkung der Alkalien in Gattungen des G. Naphtalat.

Normal-Naphtalol. — Diese Gattung ist noch nicht bekannt.

Doppeltchlor-Naphtalol (Chloroxenaphtosoxyd La). — $C^{10}(H^4Cl^2)O^2$. — Krystallisirtes fünffachchlor-Naphtessaren (513) wird ziemlich langsam durch kochende Salpetersäure angegriffen; es wird dabei gelb und immer schmelzbarer. Unterbricht man die Operation sobald die gelbe Substanz nach dem Erkalten ein dickes Oel darstellt, so erhält man eine saure Lösung von normal-Phtalat und ein dickes gelbes Oel, worin sich ein gelber pulverförmiger Niederschlag bildet. Um seine Trennung zu beschleunigen giesst man etwas Aether in das gelbe Oel. Nach einem oder zwei Tagen wird die ätherische Lösung abgegossen, der Nieserschlag auf einem Filter gesammelt, und, nach sorgfältigem Auswaschen mit Aether, in einer grossen Menge kochenden Alkohols aufgelöst. Beim Erkalten setzen sich Nadeln von Doppeltchlor-N. aus der Lösung ab (Laurent).

Diese Verbindung ist gelb, im Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether schwer löslich. Aus diesen Lösungen setzt sie sich in gegliederten Nadeln ab. Sie destillirt ohne Veränderung über. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit acajourother Farbe auf. Kochende Salpetersäure verwandelt sie

in normal-Phtalat. Weingeistiges Kali färbt sie augenblicklich carmoisinroth, und die Masse löst sich vollständig im Wasser auf. Die Lösung enthält Chlorkalium und Chlornaphtalat.

Sechsfachchlor-Naphtalol (Chloroxenaphtalisoxyd La). — $C^{10}Cl^{6}O^{2}$. — Sechsfachchlor-Naphtalen $C^{10}(H^{2}Cl^{6})$ wird durch kochende Salpetersäure schwer angegriffen. Die Zersetzung von 10 Grammen dieses Körpers erforderte drei- bis viertägiges Kochen mit Salpetersäure. Man erhält zuletzt eine gelbe harzartige Masse, welche man durch Aether behandelt um sie von etwas fetter Substanz zu reinigen; man löst sie dann in kochendem Steinöl auf. Einige Grade unter dem Siedpunkte dieses Oeles scheiden sich schöne glänzend-goldgelbe Schuppen aus, welche man wieder in kochendem Steinöl auflöst.

Im reinen Zustande stellen sie das Sechsfachchlor-Naphtalol dar. Dieser Körper ist im Wasser und im Alkohol unlöslich. Kochender Aether löst eine kleine Menge davon auf und setzt ihn beim Erkalten in leichten, sehr glänzenden Schuppen ab. Kochende Salpetersäure verwandelt ihn wahrscheinlich in Dreifachchlor-Phtalat.

Kali und Ammoniak verwandeln ihn in Chlorür und in Fünffachchlor-Naphtalat.

Er schmilzt bei einer ziemlich hohen Temperatur und verflüchtigt sich grösstentheils ohne Zersetzung (Laurent).

Geschlecht Camphorid $R-^{6}O^{3}$.

535. Anhydrid; dargestellt durch Einwirkung der Hitze auf normal-Camphorat (Laurent). Durch Destillation von normal-Camphovinat erhält man ebenfalls Wasser, normal-Camphorid und normal-Camphalkohol (Malaguti);

$$C^{10}H^{16}O^{4} = H^{2}O + C^{10}H^{14}O^{3}$$
$$2[C^{12}H^{20}O^{4}] = H^{2}O + C^{10}H^{14}O^{3} + C^{14}H^{24}O^{4}.$$

Die feuerbeständigen Alkalien verwandeln dieses Geschlecht in Camphorat; Ammoniak in Camphamat:

$$C^{10}H^{14}O^{3} + (KH)O = C^{10}(H^{15}K)O^{4}$$
$$C^{10}H^{14}O^{3} + NH^{3} = C^{10}H^{17}NO^{3}.$$

Normal-Camphorid (wasserfreie Camphersäure). — $C^{10}H^{14}O^3$. — Man erhält es leicht durch Destillation der Weincamphersäure und Auflösen des Produktes in kochendem Alkohol.

Das normal-C. stellt schöne Säulen dar, welche nicht sauer reagiren und zuerst geschmacklos sind, aber einen unangenehmen Nachgeschmack hinterlassen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem etwas löslicher; kochender Alkohol nimmt es in reichlicher Menge auf und setzt es beim Erkalten in sehr langen Krystallen ab. Aether löst es noch besser auf.

Bei 130° fängt es an sich in schönen weissen Nadeln zu sublimiren; bei 217° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet über 270° und destillirt ohne Rückstand über.

Das spec. Gew. der Krystalle ist 1,194 bei 20°,5. Beim Zerreiben werden sie wie die Harze elektrisch.

Ihre Lösung fällt Bleizucker nicht.

Das normal-Camphorid wässert sich nicht durch zweistündiges Kochen (Malaguti). Fährt man einige Stunden lang fort die Flüssigkeit sieden zu lassen, so löst es sich zuletzt auf indem es sich in Camphorat verwandelt (Laurent). Diese Umwandlung erfolgt durch Einwirkung von Alkalien viel schneller.

Es scheint trockenes Ammoniakgas nicht aufzunehmen; wässriges Ammoniak verwandelt es in Ammoniak-Camphamat (Malaguti).

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entbindet es Kohlenoxydgas und verwandelt sich in Sulfocamphorat (502):

$$C^{10}H^{14}O^3 + SH^2O^4 = CO + C^9H^{16}SO^6.$$

Geschlecht Anisalkohol $R-{}^8O^3$.

536. Einalkoholischer Aether.

Normal-Anisalkohol (Anissäureäther). — $C^{10}H^{12}O^3$. — Um diesen Aether darzustellen löst man normal-Anisat (449) in 5 bis 6 mal seinem Gewicht absolutem Alkohol auf und leitet einen Strom von HCl in die auf 80° erwärmte Flüssigkeit. Durch

Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet sich der Aether aus. Man reinigt ihn durch Waschen und durch Destillation über Bleioxyd (Cahours).

Chlor-Anisalkohol. — $C^{10}(H^{11}Cl)O^{3}$. — Man erhält diesen Körper entweder durch Einleiten von HC*l* in eine weingeistige Lösung von Chlor-Anisat, oder durch Behandeln des normal-A. durch Chlorgas. Das Chlor-A. wird durch krystallisiren aus Aether gereinigt und erscheint dann in weissen, glänzenden Nadeln (Cahours).

Nitro-Anisalkohol (éther nitranisique). — $C^{10}(H^{11}X)O^{3}$. — Bildet sich mit Leichtigkeit beim Durchleiten von HC*l* in eine weingeistige Lösung von Nitro-Anisat. Er krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen, im Wasser unlöslichen Blättern (Cahours).

Geschlecht Rhein $R-^{12}O^{3}$.

537. Die normal-Gattung findet sich in der Rhabarberwurzel, in gewissen Flechten und besonders in *Lichen Parietinus* L. fertig gebildet.

Normal-Rhein (Rhabarbarin, Rhabarbergelb, Rheumin, Chrysophansäure, Farbstoff aus *Lichen Parietinus*, Rhaponticin, Rumicin). — $C^{10}H^{8}O^{3}$? — Man digerirt in der Kälte *Lichen Parietinus* mit weingeistigem Kali und fällt das filtrirte Extract durch Essigsäure. Der Niederschlag wird durch nochmaliges Auflösen und Fällen, dann durch Trocknen auf 100° und Krystallisiren aus einer kleinen Menge absoluten und kochenden Alkohols gereinigt (Rochleder und Heldt).

Um diesen Körper aus Rhabarber darzustellen, wendet man folgendes Verfahren an: Man behandelt diese Wurzel durch Ammoniak und digerirt die Extrakte mit kohlensaurem Baryt; nach dem Ausfällen des Baryts durch Kieselfluorwasserstoffsäure wird die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, und der Rückstand durch Ammoniak und durch Weingeist wieder aufgenommen. Man dampft nun wieder ein und löst wieder in verdünntem Ammoniak auf, fällt durch Bleiessig und zersezt das

im Weingeist vertheilte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt dann das normal-Rhein (Dulk).

Dieser Körper erscheint in sternförmig gruppirten Krystallen, metallglänzend und pomeranzgelb wie Jodblei. — Er löst sich in Alkohol und in Aether auf; wässrige Alkalien lösen ihn in geringer Menge und mit rother Farbe auf. Ammoniak oder kalihaltiger Alkohol löst ihn reichlich auf. Säuren fällen aus der Lösung gelbe Flocken.

Bei der trocknen Destillation sublimirt er sich theilweise während ein anderer Theil sich verkohlt.

Seine Lösung in Kali kann ohne Zersetzung zur Trockne eingedampft werden. Bei einer gewissen Concentration setzen sich blaue oder violette Flocken ab, welche sich in Wasser und in Alkohol mit rother Farbe lösen. Verdünnte Salpetersäure scheint selbst bei langem Sieden nicht auf ihn einzuwirken. Im concentrirten Zustande verwandelt sie ihn in einen rothen Stoff.

Das normal-Rh. bildet mit Baryt und mit Bleioxyd Verbindungen, welche durch die Kohlensäure der Luft schon zersetzt werden. Vermischt man seine weingeistige Lösung mit weingeistigem Bleiessig, so bildet sich ein weisser pulverförmiger Niederschlag, welcher beim Sieden verschwindet, während zugleich gallertartige, schwach carmoisinrothe Flocken sich bilden, die sich aber wieder leicht zersetzen und keine constante Zusammensetzung besitzen (Rochleder und Heldt).

Geschlecht Naphtalat $R-^{14}O^3$.

538. Einbasisches Salz, gebildet durch Einwirkung der Alkalien auf das G. Naphtalol (534).

Normal-Naphtalat. — $C^{10}H^6O^3$. — Dieser Körper ist noch unbekannt.

Chlor-Naphtalat (Chlornaphtalinsäure, Chlornaphtisinsäure). — $C^{10}(H^5Cl)O^3$. — Man kocht Fünffachchlor-Naphtessaren mit Salpetersäure und giesst Aether auf den gebildeten

ölartigen Stoff. Es scheidet sich Doppeltchlor-Napthalol ab, welches man mit weingeistigem Kali kocht. Die mit Wasser versetzte Lösung liefert, wenn sie warm und nicht zu verdünnt ist, durch Zusatz einer Säure, Krystalle von Chlor-N.

Diese Verbindung ist gelb, farblos, im Wasser unlöslich. Alkohol und kochender Aether lösen sie schwer auf. Sie schmilzt bei ungefähr 200°. Beim Erkalten umgibt sich die geschmolzene Masse mit einem Netzwerk von Nadeln. Die Krystallspitzen sind gewöhnlich gezackt.

Das Chlor-N. destillirt ohne Veränderung über. Es löst sich in concentrirten Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt. Es ist ein sehr empfindliches Reagens um die Gegenwart von Alkalien zu entdecken. Ein in seine weingeistige Lösung eingetauchtes und dann den Ammoniakdämpfen dargebotenes weisses Papier nimmt augenblicklich eine mehr oder weniger dunkelrothe Farbe an. Man wendet dieses Papier mit demselben Erfolge wie Lackmus- oder Curcumapapier an (Laurent).

Chlorkalium-Naphlalat. — $C^{10}(H^4KCl)O^3$. — Um es zu erhalten sättigt man eine etwas verdünnte weingeistige oder wässrige Kalilösung mit Chlor-Naphtalat. Es setzt sich ein in strahlenförmigen Nadeln krystallisirtes, carmoisinrothes Salz ab, welches im Wasser schwer löslich ist.

Chlorammoniak-Naphtalat. — $C^{10}(H^5Cl)O^3,NH^3$. — Krystallisirt in seidenartigen, dem vorhergehenden Salze ähnlichen Nadeln.

Chlorbaryum-Naphtalat. — $C^{10}(H^4BaCl)O^3$. — Man erhält es durch doppelten Austausch. Krystallisirt in seidenartigen, goldglänzenden Nadeln.

Chlorsilber-Naphtalat. — Blutrother, gelatinöser Niederschlag. In der Wärme bildet sich ein carminrother, krystallinischer Niederschlag.

Die Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Chlorstrontium einen in pomeranzengelben Nadeln krystallisirten Niederschlag; mit Clorcalcium Nadeln von derselben Farbe; mit Quecksilberchlorid einen rothbraunen Niederschlag; mit essigsaurem Blei-

oxyd einen gelatinösen, rothgelben Niederschlag; mit schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenoxydul einen braunen Niederschlag; mit essigsaurem Kupferoxyd einen carminrothen, krystallinischen Niederschlag (Laurent).

Fünffachchlor-Naphtalat (Chloroxenaphtalessäure). — $C^{10}(HCl^5)O^3$. — Behandelt man Sechsfachchlor-Naphtalol mit Kali so verwandelt es sich augenblicklich in einen sehr schönen carminrothen Stoff. Durch Zusatz einer Säure scheidet sich aus diesem ein neuer gelber Körper ab, welcher das in Rede stehende Produkt darstellt. Man reinigt es durch Krystallisiren aus Aether, Auflösen in Kali und Fällen durch eine Säure.

Behandelt man es mit Kali oder Ammoniak so bilden sich rothe oder carminrothe, im Wasser unlösliche Salze. In kochendem Wasser jedoch lösen sie sich, wie es scheint, in geringer Menge auf. Um sie krystallisirt zu erhalten neutralisirt man eine Lösung der Säure in kochendem Alkohol (Laurent).

Geschlecht Sebat $R^{-2}O^4$.

539. Zweibasisches Salz, mit den GG. Oxalat (2te Fam.), Succinat (4te Fam.), Adipat (6te Fam.), Pimelat (7te Fam.), Suberat (8te Fam.) u. s. w. homolog.

Produkt der trockenen Destillation der Oelsäure (18te Fam.) oder des Oleins.

Normal-Sebat (Fettsäure). — $C^{10}H^{18}O^4$ (Dumas und Peligot, Redtenbacher). — Zieht man das Produkt der Destillation der fetten Körper durch kochendes Wasser aus, so setzen sich beim Erkalten der Lösung blätterartige, dünne Krystalle von normal-S. ab, welche Thenard zuerst beobachtet hat. Da diese Verbindung durch Olein oder durch Oelsäure gebildet wird (Redtenbacher), so wendet man am besten Olivenöl oder rohe Oelsäure, die man als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Stearinkerzen erhält, zu ihrer Darstellung an. Man krystallisirt das Produkt aus kochendem Wasser.

Es stellt weisse, perlmutterglänzende, sehr leichte Blätt-

chen oder Nadeln dar, der Benzoësäure ähnlich. Es besitzt einen sauren Geschmack und röthet Lackmus. Bei 100° verliert es nichts an seinem Gewichte, schmilzt bei 127° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei einer höheren Temperatur sublimirt es sich. Seine Dämpfe reizen den Gaumen und besitzen den eigenthümlichen Geruch der fetten Körper.

Schmilzt man es mit Kalihydrat, so entbindet es reines Wasserstoffgas, und liefert ein Salz, woraus Schwefelsäure eine flüchtige und flüssige Säure austreibt (Gerhardt).

Doppeltkalium-Sebat. — $C^{10}(H^{16}K^2)O^4$. — Man erhält es durch Neutralisiren des kohlensauren Kali's durch normal-S. Aus concentrirten Lösungen krystallisirt es in kleinen Warzen, welche sich im Wasser leicht lösen, im Alkohol aber schwer löslich sind (Redtenbacher).

Doppeltammoniak-Sebat. — Im Wasser sehr lösliches Salz, welches undeutliche Krystalle bildet und beim Trocknen Ammoniak verliert.

Doppeltcalcium-Sebat. — $C^{10}(H^{16}Ca^2)O^4$. — Chlorcalcium gibt mit Doppeltammoniak-S. einen im Wasser schwer löslichen Niederschlag von Doppeltcalcium-Sebat. Seine concentrirte Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten an der Luft in weissen, sehr feinen und glänzenden Schuppen.

Doppeltsilber-Sebat. — $C^{10}(H^{16}Ag^2)O^4$. — Weisser, käseartiger Niederschlag, welchen man mit Doppeltammoniak-S. und einem Silbersalze erhält. Er ist im Wasser sehr schwer löslich; beim Erhitzen in einer Glasröhre gibt er metallisches Silber und ein weisses krystallinisches Sublimat.

Geschlecht Suberimethol $R^{-2}O^4$.

540. Doppeltalkoholischer Aether; mit den GG. Oxamethol (4te Fam.), Oxalkohol (6te Fam.), Succinalkohol (8te Fam.) Suberalkohol (12te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Suberimethol. — $C^{10}H^{18}O^4$. — Um diesen Aether darzustellen vermischt man 2 Th. Korksäure (454),

1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Holzgeist. Er besitzt dieselben Eigenschaften wie seine homologe Verbindung, der normal-Suberalkohol. Sein spec. Gew. ist 1,014 bei 18° (Laurent).

Geschlecht Camphorat $R^{-4}O^6$.

541. Zweibasisches Salz; durch direkte Oxydation des normal-Camphols unter dem Einfluss der Salpetersäure gebildet:

$$C^{10}H^{16}O + O^3 = C^{10}H^{16}O^4.$$

Normal-Camphorat (wässrige Camphersäure). — $C^{10}H^{16}O^4$ (Laurent, Malaguti). — Um diese Säure zu erhalten erhitzt man gewöhnlichen Campher, in einer Retorte, mit zehnmal seinem Gewicht concentrirter Salpetersäure; man cohobirt mehrere Male und setzt von Zeit zu Zeit neue Portionen Säure zu. Der Rückstand wird zuletzt abgedampft. Das normal-Camphorat krystallisirt beim Erkalten. Man reinigt es durch Auflösen in kohlensaurem Kali um den unzersetzten Campher abzuscheiden und fällt die concentrirte Lösung mit Salpetersäure. Das normal-Camphorat setzt sich dann im krystallinischen Zustande beim Erkalten des Gemisches ab. Man reinigt es durch Umkrystallisiren.

Diese Säure krystallisirt in durchsichtigen, farblosen Schuppen oder Nadeln, welche bei 70° schmelzen. Ihr Geschmack ist zugleich sauer und bitter. In kaltem Wasser löst sie sich schwer, leichter in kochendem. Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele nehmen sie ebenfalls mit Leichtigkeit auf.

Ihre Lösung bildet einen reichlichen Niederschlag in Bleizuckerlösung. Bei der trockenen Destillation zerlegt sich das normal-C. vollständig in Wasser und in normal-Camphorid:

$$C^{10}H^{16}O^4 = H^2O + C^{10}H^{14}O^3.$$

Es bleibt nur ein unbedeutender Rückstand von Kohle (Laurent).

Es löst sich ohne Veränderung in concentrirter Salpetersäure und in Schwefelsäure auf.

Ammoniak-Camphorat (saures Salz). — $C^{10}H^{16}O^{4},NH^{3} + 3$ aq? — Um dieses Salz zu erhalten [1] wirft Malaguti Krystalle von doppeltkohlensaurem Ammoniak in eine kochende Lösung von normal-C. Es bildet kleine, sehr weisse Säulen mit saurer Reaktion und schwach saurem Geschmack, welche einige Grade über 100° schmelzen und sich in kaltem Wasser leicht lösen. Bei 100° in einem Luftstrome getrocknet, hat es 19 pCt. Wasser verloren. Behandelt man normal-Camphorid durch doppeltkohlensaures Ammoniak so erhält man Ammoniak-Camphamat.

Doppeltammoniak-Camphorat (neutrales Salz). — $C^{10}H^{16}C^{4},2NH^{3}$. — Um es zu erhalten leitet man trockenes Ammoniakgas über normal-Camphorat und verjagt den Ueberschuss von Ammoniak durch trockene Luft. Er ist im Wasser sehr löslich, die Lösung reagirt schwach sauer und besitzt keinen besonderen Geschmack (Malaguti).

Doppeltkalium-Camphorat. — Krystallisirt in breiten perlmutterglänzenden Schuppen wenn man es mit normal-C. darstellt. Durch Auflösen von normal-Camphorid in Kali erhält man dasselbe Salz in kleinen zu Bündeln vereinigten Nadeln (Malaguti).

Das Baryumsalz ist sehr löslich und krystallisirbar.

Doppeltcalcium-Camphorat. — Krystallisirt in kurzen schiefen Säulen, deren Basis ein schiefes Parallelogram ist (Laurent).

Alle diese Camphorate werden durch Silber-, Blei- und Kupfersalze gefällt.

(1) Malaguti betrachtet dieses Salz als $[1\frac{1}{2}C^{10}H^{16}O^{4}],2NH^{3} + 4\frac{1}{2}$ aq. Seine Analyse stimmt zwar gut mit dieser Formel; allein diese ist so ausserordentlich, dass ich sie ohne neue Beweise nicht annehmen kann. Mein Formel für dieses Salz erfordert: Kohlenstoff 55,3, Wasserstoff 8,7, Stickstoff 6,6. Malaguti hat gefunden: Kohlenstoff 53,57, Wasserstoff 8,97, Stickstoff 8,5. 3 Aeq. Wasser entsprechen einem Verluste von 19,9 pCt. beim Trocknen. Malaguti fand 19,0 pCt. Man sieht, dass seine Formel besser stimmt als die meinige.

Doppeltkupfer-Camphorat. — $C^{10}(H^{14}Cu^{2})O^{4}$. — Das gefällte Salz besitzt, nach dem Austrocknen bei 100°, diese Zusammensetzung.

Doppeltsilber-Camphorat. — $C^{10}(H^{14}Ag^{2})O^{4}$. — Weisser Niederschlag (Laurent).

Geschlecht Meconin $R-^{10}O^{4}$.

542. Die Normalgattung ist durch Couerbe im Opium entdeckt worden.

Normal-Meconin. — $C^{10}H^{10}O^{4}$ (Couerbe, Regnault). Dieser Körper kommt nur in geringer Menge im Opium vor; das von Smyrna scheint am meisten davon zu enthalten. Man zieht es mit kaltem Wasser aus, und concentrirt das filtrirte Extrakt. Man fällt es dann vollständig durch Ammoniak, welches das Morphin und etwas Narcotin ausscheidet; die filtrirte Flüssigkeit wird aufs neue zur Sirupconsistenz eingedampft und vierzehn Tage lang an einen kühlen Ort hingestellt. Es setzen sich dann Krystalle darin ab, welche man nach dem Austrocknen bei einer gelinden Wärme trocknet. Ausser normal-Meconin enthalten sie noch Meconate und andere Substanzen. Man zieht sie durch kochenden Alkohol von 36° aus und concentrirt die Extrakte bis sie Krystalle absetzen. Nachdem man diese gesammelt hat löst man sie in kochendem Wasser auf und behandelt die Lösung durch Thierkohle. Um sie vollkommen zu reinigen krystallisirt man sie aus Aether (Couerbe).

Das normal-Meconin krystallisirt in sechsseitigen Säulen mit zwei Zuschärfungsflächen. Es ist vollkommen weiss und geruchlos. Sein Geschmack ist zuerst schwach, dann aber, sobald sich die Substanz im Munde auflöst, sehr scharf. Es löst sich im Wasser, in Alkohol und in Aether auf und krystallisirt sehr leicht aus seinen Lösungen. Es erfordert 26,7 Th. kalten und nur 18,5 kochenden Wassers, um sich aufzulösen. Alkohol und Aether lösen es noch leichter.

Es schmilzt bei 90° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche erst unter 75° erstarrt; bei einer höheren Temperatur geräth

es ins Sieden ([1]) und destillirt ohne Veränderung über; beim Erkalten erstarrt es zu einer fettähnlichen Masse.

Seine wässrige Lösung fällt neutrales essigsaures Bleioxyd nicht, wohl aber das überbasische Salz.

Feuerbeständige Alkalien lösen es auf; Ammoniak nicht. Salzsäure löst es ohne Veränderung auf; Schwefelsäure greift es in der Wärme an. Salpetersäure verwandelt es in Nitro-M.

Chlorgas wird von normal-M. in reichlicher Menge verschluckt und es bildet sich ein gelber Stoff, welcher nach Couerbe aus einem Gemenge eines harzähnlichen Stoffes und eines krystallisirbaren Körpers (Mechloinsäure $C^{14}H^{14}O^{10}$?) besteht. Diese Reaktion erfordert eine neue Untersuchung.

Nitro-Meconin (Meconinsalpetersäure, Meconinuntersalpetersäure). — $C^{10}(H^9X)O^4$ (Couerbe). — Behandelt man das normal-M. in der Wärme durch Salpetersäure, so verwandelt es sich in schmelzbares Nitro-M., welches beim Erkalten zu Krystallen erstarrt. Man lässt es aus kochendem Wasser krystallisiren.

Das Nitro-M. stellt lange, dünne, vierseitige Säulen mit gerader quadratischer Basis dar. Es ist gelblich, schmilzt bei 150° und verflüchtigt sich grösstentheils bei 190° (?) während ein anderer Theil sich zersetzt.

Es löst sich in Wasser und in Alkohol auf. Aus letzterem krystallisirt es am besten. Aether löst es ebenfalls. Die wässrige Lösung ist schwach sauer.

Säuren lösen es ebenfalls bei gelinder Wärme und setzen es wieder im krystallinischen Zustande ab. Kali, Natron, Ammoniak und alle Alkalien lösen es mit grosser Leichtigkeit zu einer rothen Flüssigkeit auf, Säuren fällen das Nitro-M. aus diesen Lösungen.

Eisen- und Kupfersalze werden durch die Lösung dieses Körpers rothgelb und grün gefällt. Mangan-, Kalk-, Quecksilber-, Gold- und Bleisalze werden nicht gefällt (Couerbe).

(1) Couerbe gibt für den Siedpunkt 155° an; allein Regnault hat bei der Bestimmung der Dampfdichte das Meconin auf 275° erhitzen können, ohne es zum Sieden zu bringen.

Geschlecht Naphtesat $R - {}^{14}O^4$.

543. Zweibasisches Salz? Produkt der Einwirkung der Chromsäure auf normal-Naphtalen:

$$C^{10}H^8 + O^5 = H^2O + C^{10}H^6O^4.$$

Normal-Naphtesat (Naphtessäure). — $C^{10}H^6O^4$. — Ich habe (515) schon erwähnt, dass die Einwirkung der Chromsäure auf normal-Naphtalen je nach der Concentration des Gemisches sehr verschieden ist; in den meisten Fällen bildet sich kein neues Produkt. In einer Operation hat Laurent den Rückstand durch Wasser behandelt und hat die Lösung vom unzersetzten normal-Naphtalen abfiltrirt. Nach zwei Monaten hatte sich aus der Flüssigkeit Chromalaun abgesetzt und die Krystalle dieses Salzes waren von kleinen weissen Körnern von der Grösse eines Stecknadelknopfes bedeckt, welche mit Alkohol ausgewaschen wurden. Es blieb ein weisser Körper, welcher durch Sublimation gereinigt wurde.

Dieser Körper ist eine Säure, welche in vierseitigen Nadeln von 58° und 122° krystallisirt; sie ist im Wasser schwer löslich und schmilzt über 100°. Aus einer einzigen Analyse hat man die obige Formel berechnet, allein es ist noch nicht bewiesen, dass sie das wahre Aequivalent dieses Körpers ausdrückt (Laurent).

Geschlecht Opianat $R - {}^{10}O^5$.

544. Einbasisches Salz, Produkt der Zersetzung des Narcotins (23te Fam.). Löst man Narcotin [1] in Salzsäure auf und kocht die Lösung mit Platinchlorid so zerlegt es sich (Blyth) in Opiansäure $C^{10}H^{10}O^5$ und in ein neues Alkaloïd, das Cotarnin $C^{13}H^{13}NO^3$ nach folgender Gleichung [2]

$$C^{23}H^{25}NO^7 + H^2O + 4PtCl^2 = 4PtCl + 4HCl + C^{10}H^{10}O^5 + C^{13}H^{13}NO^3.$$

(1) Die Formel $C^{23}H^{25}NO^7$ ist nach den neuen Analysen von Blyth und Hofman berechnet (*Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. L S. 35); sie stimmt übrigens auch mit den Versuchen von Regnault.

(2) Wöhler drückt die Zusammensetzung der freien Opiansäure

Dieselben Produkte bilden sich durch Einwirkung eines Gemisches von Mangansuperoxyd und von Schwefelsäure auf Narcotin (Wöhler):

$$C^{23}H^{25}NO^{7} + O^{2} = H^{2}O + C^{10}H^{10}O^{5} + C^{13}H^{13}NO^{3}.$$

Normal-Opianat (Opiansäure). — $C^{10}H^{10}O^{5}$. — Um diese Säure zu erhalten verfährt Wöhler auf folgende Weise. Man löst das Narcotin in einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure auf und gibt fein gepulvertes Mangansuperoxyd in die Lösung. Man lässt das Gemenge einige Zeit lang stehen und filtrirt es; man erhält so eine gelbrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten das normal-O. in kleinen Krystallen absetzt; man sammelt sie auf einem Filter und wascht sie mit kaltem Wasser aus. Um sie zu entfärben kocht man sie mit etwas unterchlorigsaurem Natron und zersetzt diese Lösung wieder durch Salzsäure. Das normal-O. krystallisirt gewöhnlich im farblosen Zustande beim Erkalten der Flüssigkeit.

Blyth schreibt folgende Methode vor: Man löst das Narcotin (beiläufig 50 Gr.) in verdünnter Salzsäure auf, fällt es durch Platinchlorid, verdünnt mit Wasser und kocht die Masse mit einem Ueberschuss von Platinchlorid. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth; man erhält sie einige Zeit lang im Sieden bis man an der Oberfläche rothe Säulen von Chlorplatin-Cotarnin erblickt. Man filtrirt es dann und erhält beim Erkalten der Flüssigkeit feine Nadeln von Opiansäure. Die Mutterlauge liefert Rhomben von Hemipinsäure.

Das normal-Opianat krystallisirt in dünnen schmalen Säulen, welche oft zu einem voluminösen Netzwerk verschlungen sind. Es ist farblos, von schwach bitterem Geruch und reagirt schwach sauer. Es ist in kaltem Wasser schwer

durch $C^{20}H^{18}O^{10} = C^{10}H^{9}O^{5}$ aus. Allein seine Analysen geben immer zu viel Wasserstoff und stimmen besser mit der Formel, welche ich angenommen habe. — Derselbe Chemiker hat bei der Bildung dieses Körpers eine Entwicklung von kohlensaurem Gas bemerkt; seinerseits hat Blyth nur Spuren von diesem Gas sich entwickeln sehen, so dass man seine Bildung einer secundären Reaktion zuschreiben kann.

löslich und löst sich leicht in kochendem Wasser, so wie auch in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 140° ohne an seinem Gewichte etwas zu verlieren. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich, indem es einen aromatischen Geruch verbreitet. Es kann ohne Zersetzung destillirt werden. Durch die Hitze erleidet das normal-O. eine sehr merkwürdige Veränderung. Es bleibt mehrere Stunden lang nach dem Erkalten weich und durchsichtig und lässt sich wie Terpenthin in Fäden ziehen. Nach und nach wird es wieder undurchsichtig und hart. In diesem Zustande ist es im Wasser, im Alkohol, und selbst in verdünnten Alkalien unlöslich und löst sich nur langsam in kochender Kalilösung auf.

Erwärmt man das normal-O. mit einem Ueberschuss von Platinchlorid (Blyth) oder von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure (Wöhler) so verwandelt es sich in Hemipinsäure.

Schwefelwasserstoff verwandelt es in Schwefel-O. Es verbindet sich direkt mit schwefliger Säure unter Bildung von normal-Opianosulfit.

Seine kochende Lösung zersetzt kohlensauren Kalk und Baryt, so wie auch kohlensaures Bleioxyd und Silberoxyd unter Aufbrausen (Wöhler).

Baryum-Opianat. — $C^{10}(H^9Ba)O^5 + aq.$ — Strahlenförmige Säulen, welche in der Hitze unter Verlust von 6 pCt. = 1 Aeq. Wasser verwittern.

Blei-Opianat. — $C^{10}(H^9Pb)O^5 + aq.$ — Glänzende, durchsichtige, warzenförmige, schwer lösliche Krystalle, welche 5,45 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser enthalten. Sie schmelzen bei 150° und fangen bei 180° an sich zu zersetzen. Bei einer gewissen Temperatur krystallisirt dieses Salz im wasserfreien Zustande in kleinen, seidenartigen, glänzenden Säulen, welche sich zu Bündeln vereinigen. Es löst sich im Alkohol.

Silber-Opianat. — $C^{10}(H^9Ag)O^5 + aq.$ — Krystallisirt in durchsichtigen kurzen Säulen, welche immer einen Stich ins Gelbe zeigen. Sie verlieren ihr Wasser bei 100° und schmelzen bei 200°, indem sie sich zersetzen.

545. *Schwefel-Opianat* (Sulfopiansäure). — $C^{10}H^{10}$

(O^4S). — Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kochende Lösung von normal-O. so erfolgt keine sichtbare Reaktion. Allein beim Erkalten verliert die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit und es setzt sich Schwefel-O. ab. Es ist eine amorphe schwefelgelbe Masse, welche sich über 100^0 erweicht und bei dieser Temperatur vollkommen flüssig ist. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Entbindung eines gelben Dampfes, welcher sich zu feinen Nadeln condensirt.

Das Schwefel-O. löst sich mit gelber Farbe auf. Vermeidet man bei seiner Darstellung es zu schmelzen; so kann man es in kleinen durchsichtigen Säulen erhalten. Es erleidet also beim Schmelzen eine ähnliche Modifikation wie das normal-Opianat.

Die Alkalien lösen es mit gelber Farbe auf. Säuren fällen es ohne Veränderung; jedoch enthalten die alkalischen Lösungen nach einiger Zeit Sulfür. Die durch salpetersaures Silberoxyd oder Bleioxyd in der ammoniakalischen Lösung des Schwefel-O gebildeten Niederschläge verwandeln sich nach und nach, besonders beim Sieden, in Sulfür (Wöhler).

Geschlecht Hemipinat $R-^{10}O^6$.

546. Zweibasisches Salz, Oxydationsprodukt des G. Opianat (544):

$$C^{10}H^{10}O^5 + O = C^{10}H^{10}O^6.$$

Normal-Hemipinat (Hemipinsäure). — $C^{10}H^{10}O^6 + 2$ aq. — Die Darstellung dieser Säure gelingt nicht leicht, weil ihre Bildung und ihre Zersetzung unter gleichen Umständen erfolgt.

Wöhler bereitet sie auf folgende Weise. Man erhitzt Opiansäure und Bleisuperoxyd im Wasser bis zum Sieden und tropft dann Schwefelsäure in die Lösung bis Kohlensäure anfängt sich zu entwickeln. Man lässt dann die Flüssigkeit nach und nach erkalten und giesst genug Schwefelsäure hinzu um alles aufgelöste Blei zu fällen. Man filtrirt dann und dampft ab. Es geschieht öfters, dass die ersten Krystalle aus Opian-

säure bestehen, welche man leicht durch Krystallisation von der ungleich löslichern Hemipinsäure trennen kann. Bleisuperoxyd allein greift die Opiansäure nicht an.

Das normal-H. krystallisirt sehr regelmässig in durchsichtigen, schiefen, vierseitigen Säulen. Es besitzt einen schwach sauren und adstringirenden Geruch, es löst sich schwer in kaltem Wasser auf. Alkohol löst es leicht auf. Die Krystalle verlieren bei 100° 13,5 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser.

Erhitzt man es zwischen zwei Glasplatten, so sublimirt es sich in glänzenden Blättern (1). Die verwitterte Säure schmilzt bei 180° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Doppeltblei-Hemipinat. — Weisses unlösliches Salz; es löst sich in essigsaurem Bleioxyd auf und setzt sich daraus in krystallisirten Warzen ab.

Doppeltsilber-Hemipinat. — $C^{10}(H^8Ag^2)O^6$. — Weisses unlösliches Salz. — (Wöhler).

Geschlecht Mucalkohol $R-^2O^8$.

547. Doppeltalkoholischer Aether, mit dem G. Mucimethol homolog.

Normal-Mucalkohol (Schleimsäureäther). — $C^{10}H^{18}O^8$. — Um diesen Aether darzustellen löst man 1 Th. Schleimsäure (38S) bei gelinder Wärme in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure auf. Sobald das Gemisch schwarz geworden ist, lässt man es erkalten und giesst 4 Th. Alkohol von 0,814 spec. Gew. hinein. Nach vierundzwanzig Stunden gesteht die Flüssigkeit zu einer festen Masse, welche man mit Alkohol schüttelt und auf ein Filter wirft. Man erhält so einen krystallinischen Körper, welchen man durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol reinigt (Malaguti).

Dieser Aether krystallisirt in wasserhellen octraëdrischen Säulen mit einer senkrecht aufsitzenden Endfläche. Er ist anfangs geschmacklos, hintennach bitter. Er schmilzt bei 150° und

(1) Wahrscheinlich unter Bildung eines Anhydrids.

erstarrt bei 135° zu einer krystallinischen Masse. Eine stärkere Hitze zersetzt ihn in Alkohol, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, Kohlenwasserstoff, Brenzschleimsäure und Kohle. Er ist in Aether unlöslich, löst sich leicht in kochendem Alkohol, schwerer in kaltem. In kochendem Wasser löst er sich leicht und setzt sich beim Erkalten in sehr regelmässigen Krystallen ab.

Wässrige Alkalien zersetzen ihn wie alle Aetherarten.

b) Schwefelhaltige Verbindungen.

Geschlecht Sulfocymenat $R-{}^6SO^3$.

548. Einbasisches gepaartes Salz, Produkt der Paarung des normal-Cymens (509) mit Schwefelsäure.

Normal-Sulfocymenat (Cymenschwefelsäure, Campherschwefelsäure). — Durch Behandeln des Blei-S. durch Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung im luftleeren Raume hat Delalande kleine zerfliessliche Krystalle erhalten.

Baryum-Sulfocymenat. — $C^{10}(H^{13}Ba)SO^3 + 2$ aq. — Normal-Cymen löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in rauchender Schwefelsäure auf. Vermeidet man das Erhitzen des Gemisches so entweicht keine SO^2 und man erhält eine rothbraune Flüssigkeit, welche man mit Wasser verdünnt und in der Wärme mit gepulvertem kohlensaurem Baryt sättigt. Das S. setzt sich durch Concentration der Flüssigkeit in perlmutterglänzenden Schuppen ab. Es krystallisirt mit grosser Leichtigkeit und löst sich im Wasser, im Alkohol und im Aether auf. Sein Geschmack ist bitter, hintennach süsslich und eckelerregend. Es enthält zwei Aeq. Krystallwasser (Gerhardt und Cahours).

Unter gewissen Umständen erhält man bisweilen ein Salz $C^{20}(H^{27}Ba)SO^3$.

Die Lösung des Baryum-S. kann ohne Zersetzung gekocht werden. Sie bringt keine Niederschläge in den Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, von Quecksilberchlorid, von salpetersaurem Silberoxyd u. s. w. hervor.

Blei-Sulfocymenat (camphenschwefelsaures Bleioxyd). — $C^{10}(H^{13}Pb)SO^3 + 2$ aq. — Perlmutterglänzende Schuppen, welche bei 120°, 10,3 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser verlieren (Delalande).

Geschlecht Sulfonaphtalat $R-^{12}SO^3$.

549. Einbasisches gepaartes Salz; gebildet durch direkte Verbindung der Gattungen des G. Naphtalen (512) mit SH^2O^4, unter Ausscheidung von H^2O.

Unter dem Einfluss der Hitze entbinden die S. eine bedeutende Menge Naphtalen und schwefligsaures Gas und hinterlassen einen schwärzlichen Rückstand von Sulfat und von Sulfür.

Normal-Sulfonaphtalat (Naphtalinschwefelsäure, Naphtalinunterschwefelsäure). — $C^{10}H^8SO^3 +$ aq. (Regnault). — Löst man normal-Naphtalen bei 90° bis zur Sättigung in concentrirter Schwefelsäure auf und lässt die Flüssigkeit an der Luft stehen, so gesteht sie nach einiger Zeit vollständig zu einer festen Masse. Man kann den Ueberschuss von freier Schwefelsäure leicht durch Auspressen zwischen Filtrirpapier entfernen; das Produkt löst sich vollkommen im Wasser und im Alkohol auf (Wöhler).

Um das normal-S. im Zustande der Reinheit darzustellen zersetzt man das Blei-S. durch Schwefelwasserstoff.

Es ist eine im Wasser und im Alkohol leicht lösliche und im Aether kaum lösliche Säure. Beim Abdampfen einer wässrigen oder weingeistigen Lösung erstarrt sie zu einer unregelmässigen und zerfliesslichen Krystallmasse. Sie schmilzt zwischen 85° und 90° und wird gegen 120° schwarz, wobei man einen Geruch nach Naphtalin wahrnimmt. Durch stärkeres Erhitzen bläht sie sich sehr auf und hinterlässt einen voluminösen Rückstand von Kohle (Regnault).

Kalium-Sulfonaphtalat. — $C^{10}(H^7K)SO^3 +$ aq. — Man erhält es leicht durch doppelten Austausch. Es krystallisirt in kleinen, sehr glänzenden, weissen Schuppen (Regnault).

Baryum-Sulfonaphtalat. — $C^{10}(H^7Ba)SO^3$ + aq. — Man erhält dieses Salz durch Sättigen der Lösung des normal-Naphtalens in concentrirter Schwefelsäure ([1]) mit kohlensaurem Baryt. Aus einer in der Hitze gesättigten Lösung krystallisirt dieses Salz in kleinen, blumenkohlartigen Büscheln oder Warzen, und durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt es in unregelmässigen Schuppen. Es zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; 100 Th. Wasser lösen bei 15° nur 1,13 Th. davon auf. Bei 100° lösen sie 4,76 auf; der grösste Theil des Salzes setzt sich also beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung ab.

Calcium-Sulfonaphtalat. — Krystallisirt schwer. Kocht man es mit Salpetersäure so liefert dieses Salz ein mit Nitrocalcium-S. isomeres Produkt (Laurent).

Blei-Sulfonaphtalat. — $C^{10}(H^7Pb)SO^3$. — Dieses Salz krystallisirt weniger regelmässig als das Baryum-S. In der Hitze zersetzt es sich indem es sich stark aufbläht und sich nach allen Seiten ausdehnt (Regnault).

Kupfer-Sulfonaphtalat. — Krystallisirt in grünlichen Schuppen, welche Krystallwasser enthalten das an trockener Luft zum Theil weggeht.

Silber-Sulfonaphtalat. — $C^{10}H^7Ag)SO^3$. — Es ist ziemlich löslich; 100 Th. Wasser lösen bei 20° ungefähr 10,3 Th. davon auf; durch langsames Verdunsten setzt es sich in glimmerartigen Schuppen ab. Die Lösung kann ohne Veränderung bis zum Kochen erhitzt werden (Regnault).

550. Man erhält die Nitro-S. mit Nitro-Naphtalen; sie entzünden sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen.

Nitro-Sulfonaphtalat (Nitrosulfonaphtessäure). — Mikroskopische, rhombische Blättchen.

Nitrokalium-Sulfonaphtalat. — Bildet durch freiwilliges Verdunsten unregelmässige Krystalle.

Nitrocalcium-Sulfonaphtalat. — $C^{10}(H^6XCa)SO^3$. —

(1) Man sehe auch weiter unten das G. *Sulfonaphtinat.*

Behandelt man Nitro-Naphtalen in der Wärme durch rauchende Schwefelsäure, so erhält man eine rothe Lösung, welche nach und nach braun wird. Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser so fällt unverändertes Nitro-Naphtalen nieder. Durch Sättigen der sauren Lösung mit Kreide, Filtriren und Abdampfen erhält man Nitrocalcium-S. Dieses Salz ist im Wasser ziemlich leicht löslich; um es vom schwefelsauren Kalk zu trennen löst man es in Alkohol auf, filtrirt und verdunstet (Laurent).

551. Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlor-Naphtalen und Doppeltchlor-Naphtalen hat Zinin zwei Säuren erhalten, mit welchen er die folgenden Salze dargestellt hat:

Chlorkalium-Sulfonaphtalat. — $C^{10}(H^6 Cl K)SO^3$. — Weisses, im Wasser und im Alkohol schwer lösliches Pulver.

Chlorbaryum-Sulfonaphtalat. — $C^{10}(H^6 Cl Ba)SO^3$. — Dieses Salz gleicht dem vorhergehenden.

Doppeltchlorkalium-Sulfonaphtalat. — $C^{10}(H^5 Cl^2 K)SO^3$. — Man erhält es mit Doppeltchlor-Naphtalen. Die Doppeltchlorsilber- und Doppeltchlorbaryum-SS. besitzen eine ähnliche Zusammensetzung (Zinin).

Geschlecht Sulfanethat $R—{}^8SO^4$.

552. Einbasisches gepaartes Salz; Produkt der Verbindung des normal-Anethols (Mod. ε 525) mit Schwefelsäure.

Baryum-Sulfanethat. — $C^{10}(H^{11} Ba)SO^4 + aq.$ — Weisses, gummiartiges, im Wasser leicht lösliches Salz, welches man durch Sättigen einer Lösung von normal-Anethol in Schwefelsäure, mit kohlensaurem Baryt erhält. Seine Lösung färbt die Eisenoxydsalze violett; Säuren und Alkalien machen diese Farbe verschwinden (Gerhardt).

Der durch Laurent mit Estragonöl dargestellte *dracon-schwefelsaure Baryt* ist offenbar mit diesem Salze identisch, so wie auch das durch Cahours mit dem Steoropten des Anisöls und mit Schwefelsäure dargestellte Salz.

Geschlecht Opianosulfit $R-{}^{10}SO^7$.

553. Einbasisches gepaartes Salz, Produkt der direkten Verbindung von SO^2 mit Opiansäure (544):

$$C^{10}H^{10}O^5 + SO^2 = C^{10}H^{10}SO^7.$$

Normal-Opianosulfit. — $C^{10}H^{10}SO^7$. — Opiansäure löst in einer heissen Lösung von schwefliger Säure in reichlicher Menge auf ohne sich beim Erkalten wieder abzusetzen. Diese Lösung schmeckt bitter, hintennach süss. Verdunstet man sie bei einer mässigen Temperatur so erhält man das normal-O. als eine krystallinische, durchsichtige Masse. Sie ist geruchlos; verdünnt man sie mit Wasser so entbindet sie schwefligsaures Gas, und wird durch ausgeschiedene Opiansäure trübe.

Kohlensaures Bleioxyd und kohlensaurer Baryt lösen sich in der Lösung von Opiansäure in SO^2 auf und bilden gut krystallisirte Salze (Wöhler).

Baryum-Opianosulfit. — $C^{10}(H^9Ba)SO^7 + aq.?$ — Farblose, glänzende, rhombische Tafeln. Es löst sich langsam im Wasser auf; bei 180° verliert es sein Krystallwasser und fängt an sich zu zersetzen.

Blei-Opianosulfit. — $C^{10}(H^9Pb)SO^7 + 2\ aq.?$ — Vierseitige, durch zwei Flächen ausgespitzte Säulen, deren Kanten durch breite Seitenflächen verdrängt sind, so dass die Krystalle gewöhnlich hexaëdrische Tafeln bilden. An freier Luft verändern sie sich nicht und verlieren bei 130° 6,5 pCt. Krystallwasser.

Geschlecht Sulfonaphtinat $R-{}^{10}S^2O^7$.

454. Zweibasisches gepaartes Salz? Naphtalinschwefelsäure (549) ist nach Berzelius nicht das einzige Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf normal-Naphtalen. Es bildet sich ausserdem noch eine zweite Säure, welche, wie es scheint, eine doppelt so grosse Menge Schwefelsäure enthält als die,

welche die *Sulfonaphtalate* enthalten. Diese zweite Säure gibt übrigens den Sulfonaphtalaten ganz ähnliche Salze. Sie sind bitter, zersetzen sich in der Hitze unter Entbindung von normal-Naphtalen und von etwas schwefliger Säure, lösen sich leicht im Wasser, schwerer im Alkohol auf, wodurch es möglich wird, sie von den Sulfonaphtalaten zu trennen.

Normal-Sulfonaphtinat (Naphtinschwefelsäure, Naphtinunterschwefelsäure). — $C^{10}H^{10}S^2O^7$? — Um es zu erhalten zersetzt man Blei-S. durch Schwefelwasserstoff. Die wässrige Lösung trocknet zu einer braunen blättrigen Masse von saurem und bitterem Geschmack ein; an der Luft wird sie feucht und färbt sich dunkler. Sie löst sich in Alkohol auf.

Doppeltbaryum-Sulfonaphtinat. — $C^{10}(H^8Ba^2)S^2O^7$? — Um dieses Salz zu erhalten fällt man das rohe, durch Auflösen des normal-Naphtalens in Schwefelsäure erhaltene Barytsalz durch Alkohol. Es ist weiss, pulverförmig, im Alkohol unlöslich, im Wasser löslich.

Durch Behandeln des normal-Naphtalens durch wasserfreie Schwefelsäure hat Berzelius ungefähr 2 pCt. vom Gewicht des rohen Salzes an Doppeltbaryum-S. erhalten.

Es ist wahrscheinlich, dass zwischen den Sulfonapthalaten und den S. ein ähnliches Verhältniss stattfindet, wie zwischen den Isaethionaten und den Aethionaten, und dass die Sulfonaphtalate aus der Zersetzung der S. in der Wärme hervorgehen. Das basische Vermögen dieser letzteren Salze spricht übrigens für diese Meinung (1).

c) Stickstoffhaltige Verbindungen.

Geschlecht Naphtalidam $R-^{11}N$.

555. Alkaloïd, gebildet durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitro-Naphtalen (71).

(1) Berzelius hat bei der Analyse des Baryum-S. 50,7 bis 50,9 schwefelsauren Baryt erhalten; meine Formel erfordert 50,3. Die Formel von Berzelius ist $C^{11}H^9O,Ba^2O,S^2O^5$. Seine Analysen haben zwar etwas mehr Kohlenstoff gegeben als meine Formel erfordert, allein nichts beweist, dass die analysirte Substanz ganz rein von Sulfonaphtalat war.

Normal-Naphtalidam. — $C^{10}H^{9}N$. — Man erhält dieses Alkaloïd leicht durch Sättigen einer Lösung von 1 Th. Nitro-Naphtalen (517) in 10 Th. concentrirtem Alkohol, durch Ammoniak und dann durch Schwefelwasserstoff. Sobald die Flüssigkeit eine schmutzig grüne Farbe angenommen hat, lässt man sie einen Tag lang stehen; es setzen sich dann einige Schwefelkrystalle daraus ab. Der Geruch des Schwefelwasserstoffs verschwindet beinahe vollkommen und wird durch einen starken Ammoniakgeruch ersetzt. Man entfernt den Alkohol durch Destillation und nimmt die Schwefelkrystalle, sowie sie sich absetzen, weg. Die concentrirte Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, wovon die untere unreines normal-N. und die obere eine Auflösung dieses Körpers in schwachem Weingeist ist. Man sättigt die Flüssigkeit durch Schwefelsäure und reinigt das gebildete Schwefelsäure-N. durch mehrmaliges Umkrystallisiren. Zuletzt wird dieses Salz durch wässriges Ammoniak übersättigt (Zinin).

Das normal-Naphtalidam krystallisirt in weissen, feinen, platten, seidenartigen Nadeln. Es schmilzt bei 50°, siedet bei ungefähr 300° und destillirt ohne Veränderung über. Sein Geruch ist stark und unangenehm, sein Geschmack bitter und stechend. Es ist im Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bewahrt man es lange in verschlossenen Flaschen bei einer Temperatur von 20 oder 25° auf, so sublimirt es sich in dünnen biegsamen Schuppen. Es reagirt nicht alkalisch auf Lackmus.

An der Luft verändert es sich indem es sich violett färbt. Es löst sich leicht in allen Säuren auf und liefert weisse, gewöhnlich schön krystallisirende Salze. Ammoniak scheidet es aus diesen Verbindungen aus.

Das Doppeltnitro-Naphtalen gibt unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs ein ähnliches Alkaloïd, welches in feinen rothen Nadeln krystallisirt und mit Salzsäure ein in weissen Schuppen krystallisirtes Salz liefert.

Trockenes Chlorgas verändert das normal-N. bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in der Wärme bildet es einen harz-

artigen Stoff. Seine weingeistige Lösung fällt Sublimat weiss. Der Niederschlag löst sich in kochendem Alkohol und setzt sich daraus in Krystallen ab.

Salpetersäure-Naphtalidam (salpetersaures Naphtalidam). — Das normal-N. löst sich in schwacher und kochender Salpetersäure zu einer farblosen, schwach röthlichen Flüssigkeit auf. Die Lösung setzt beim Erkalten kleine glänzende Schuppen von Salpetersäure-N. ab. Concentrirte Salpetersäure färbt alle N.-Salze dunkel violett und verwandelt sie zuletzt in ein braunes Pulver.

Chlorwasserstoff-Naphtalidam. — $C^{10}H^{9}N,HCl$. — Krystallisirt aus einer wässrigen Lösung in feinen asbesthartigen Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Gegen 200° sublimirt es sich leicht. Im feuchten Zustande wird es an der Luft rasch roth. Es fällt Platinchlorid; der Niederschlag krystallisirt aus kochendem Alkohol.

Halbschwefelsäure-Naphtalidam (neutrales schwefelsaures N.) — $(C^{10}H^{9}N)^{2}SH^{2}O^{4}$. — Das normal-N. löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche sich augenblicklich mit Krystallen anfüllt, wenn man sie mit etwas Wasser vermischt. Im feuchten Zustande wird dieses Salz an der Luft roth.

Halboxal-Naphtalidam (neutrales Salz). — $(C^{10}H^{9}N)^{2}, C^{2}H^{2}O^{4}$. — Dünne, silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen.

Oxal-Naphtalidam (saures Salz). — $C^{10}H^{9}N,C^{2}H^{2}O^{4}$. — Krystallisirt in matten, weissen Warzen, welche sich im Alkohol und im Wasser auflösen. Es zersezt sich bei der trockenen Destillation und liefert ein gelbbraunes, im Wasser unlösliches, im Weingeist lösliches Pulver.

Geschlecht Camphamat $R_{-}^{3}NO^{3}$.

556. Amid, einbasisches Salz. Man erhält die Ammoniakgattung durch Auflösen des normal-Camphorids (535) in Ammoniak.

Normal-Camphamat (Camphaminsäure, Malaguti's sau-

res camphersaures Ammoniak). — $C^{10}H^{17}NO^{3}$? — Es ist nach meiner Ansicht der klebrige Niederschlag, welchen die Säuren in einer Lösung von Ammoniak-Camphorat bilden. Dieser Niederschlag wird nach einiger Zeit hart und löst sich leicht im Alkohol auf. Das normal-C. ist das Amid des (saures) Ammoniak-Camphorats. Es enthält die Elemente dieses Salzes weniger $H^{2}O$.

Ammoniak-Camphamat. — $C^{10}H^{17}NO^{3},NH^{3} + aq.$ (Malaguti). — Es ist das Salz [1], welches man durch Auflösen des Camphorids in doppeltkohlensaurem Ammoniak oder in kaustischem Ammoniak erhält. Die Lösung wird durch langsames Verdunsten sirupdick und erstarrt nach einigen Tagen zu einer weissen Krystallmasse. Dieses Salz besitzt einen schwach sauren, bittern, sehr flüchtigen Geschmack und schmilzt bei 100°.

Es unterscheidet sich vom Doppeltammoniak-Camphorat, mit welchem es gleiche procentische Zusammensetzung besitzt, dadurch dass es Blei-, Silber- und Kupfersalze nicht fällt.

Geschlecht Camphamid $R-^{2}N^{2}O^{2}$.

557. Amid.

Normal-Camphamid. — $C^{10}H^{18}N^{2}O^{2}$? — Leitet man einen Strom von Ammoniakgas in eine Lösung von normal-Camphorid in absolutem Alkohol, so erwärmt sich die Flüssigkeit und man erhält beim Abdampfen eine sirupartige, im Wasser unlösliche Masse. Salzsäure zersetzt diesen Stoff in der Hitze nicht. Kali aber verwandelt ihn in Camphorat unter Entbindung von Ammoniak. Wahrscheinlich ist dieser Körper das normal-Camphamid (Laurent).

(1) Malaguti hat nicht untersucht ob dieses Salz beim Austrocknen 1 Aeq. Wasser verliert. Nach der Analogie zu schliessen verhält es sich wirklich so. Das durch das Camphorid gebildete Ammoniaksalz verhält sich zum doppeltcamphersauren Ammoniak wie Balard's Ammoniak-Oxamat zu Doppeltammoniak-Oxalat (neutrales Salz). Der einzige Unterschied liegt in der Art, wie diese Körper erhalten werden.

Elfte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der elften Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der elften Familie und anderer Familien.
Cinnalkohol $R-{}^{10}O^2$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Zimmtsäure (9te Fam.).
Coumaralkohol $R-{}^{10}O^3$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Coumarsäure (9te Fam.).
Veratralkohol $R-{}^{8}O^4$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Veratrinsäure (9te Fam.).
Hippuralkohol $R-{}^{9}NO^3$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Hippursäure (9te Fam.),

Ich habe unter den genau bekannten Körpern nur 4 hieher gehörende Geschlechter auffinden können.

Geschlecht Cinnalkohol $R_{-}{}^{10}O^{2}$.

558. Einalkoholischer Aether.

Normal-Cinnalkohol. — $C^{11}H^{12}O^{2}$. — Man erhält diesen Aether leicht durch Destillation eines Gemisches von 4 Th. absolutem Alkohol, 2 Th. Zimmtsäure und 1 Th. Schwefelsäure. Nachdem man das Destillat mehrere Male cohobirt hat bleibt zuletzt ein Oel in der Retorte, welches man mit Wasser schüttelt und über Bleioxyd rectificirt. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, deren spec. Gew. 1,13 ist und welche bei 260° siedet. Gewässerte Alkalien verwandeln das normal-C. leicht in Alkohol und in Cinnamat; rauchende Salpetersäure greift es kaum an (Marchand, Herzog).

Nitro-Cinnalkohol. — $C^{11}(H^{11}X)O^{2}$. — Kocht man Zimmtsalpetersäure mehrere Stunden lang mit 20 Th. Alkohol, die man mit etwas Schwefelsäure versetzt hat, so löst sich die Säure vollkommen auf, wenn man die Temperatur von 80° nicht übersteigt, und beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Nitro-C. in prismatischen Krystallen daraus ab. Um es rein zu erhalten löst man es in Alkohol, welchen man mit etwas Ammoniak versetzt hat, auf. Dieser Aether schmilzt bei 136° und siedet bei ungefähr 300° indem er sich zersetzt. Kocht man ihn mit einer verdünnten Kalilösung, so liefert er Nitrokalium-Cinnamat und normal-Alkohol (Mitscherlich).

Geschlecht Coumaralkohol $R-{}^{10}O^{3}$.

559. Einalkoholischer Aether. Man hat ihn noch nicht dargestellt.

Geschlecht Veratralkohol $R-{}^{8}O^{4}$.

560. Einalkoholischer Aether (Veratrinsäureäther). — $C^{11}H^{14}O^{4}$. — Man erhält diesen Aether leicht durch Auflösen der Veratrinsäure in concentrirtem Alkohol, und Sättigen der mässig concentrirten und erwärmten Lösung mit salzsaurem Gas. Man darf nicht eine zu concentrirte Lösung anwenden,

sonst scheidet sich die Veratrinsäure, sowie das Gas in der Flüssigkeit sich auflöst, aus. Nachdem man die überschüssige Salzsäure und den Chlorwasserstoffäther durch Destillation verjagt hat, vermischt man den Rückstand mit Wasser. Der Veratrinsäureäther scheidet sich dann als ein dickes Oel ab, welches nach und nach erstarrt.

Dieser Aether stellt eine leicht zerreibliche, strahlenförmige Krystallmasse dar. Im Wasser schmilzt er schon bei 42° und erstarrt beim Erkalten. Er ist beinahe geruchlos, von schwach bitterem, brennendem und etwas aromatischem Geschmack. Im Wasser ist er kaum löslich. Aus seiner weingeistigen Lösung setzt er sich in glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Sein spec. Gew. ist 1,141 bei 18° C. Aetzkali greift ihn in der Wärme unter Bildung von Alkoholdämpfen an (Will).

Geschlecht Hippuralkohol $R-^9NO^3$.

561. Einalkoholischer Aether.

Normal-Hippuralkohol (Hippursäureäther). — $C^{11}H^{13}NO^3$. — Man löst die Hippursäure in Alkohol von 0,815 auf und leitet einen Strom von HCl durch die kochende Lösung; man destillirt dann die Flüssigkeit mehrere Stunden lang, indem man von Zeit zu Zeit cohobirt. Sobald sich die Masse in der Retorte verdickt und ein ölartiges Ansehen angenommen hat, giesst man Wasser zu. Der normal-H. scheidet sich dann als ein dickes Oel aus, welches nach und nach erstarrt.

Der normal-H. krystallisirt in langen, vollkommen weissen, seideglänzenden und fett anzufühlenden Nadeln. Er ist geruchlos, sein Geschmack ist brennend und erinnert an den des Terpenthinöls. In der Kälte ist er im Wasser schwer löslich, im Alkohol hingegen löst er sich in allen Verhältnissen auf. Vermischt man seine alkoholische Lösung mit etwas Wasser, so setzt er sich oft in sehr langen, sternförmig gruppirten Krystallen ab.

Sein specifisches Gewicht ist 1,043 bei 23°. Er schmilzt

bei 44° und erstarrt wieder bei 32°. Bei der Destillation zersetzt er sich und verbreitet einen Geruch nach bittern Mandeln. Erhitzt man ihn an der Luft, so entwickelt er Dämpfe von Benzoësäure.

Eine kochende Kalilösung verwandelt ihn in Hippurat und in normal-Alkohol. Wässriges Ammoniak verhält sich ebenso. Im gasförmigen Zustande scheint ihn Ammoniak, selbst in der Wärme nicht zu zersetzen.

Kochende Salpetersäure greift ihn unter Bildung von Benzoësäure an, Schwefelsäure verkohlt ihn in der Wärme und bildet dieselbe Säure.

Chlorgas greift ihn in der Wärme an und es bildet sich wahrscheinlich ein mehr oder weniger gechlorter H. Das Produkt ist weiss und krystallisirt aus Alkohol und aus Aether. Die Krystalle sind schwerer als Wasser und werden durch Kali in der Wärme angegriffen. Es bildet sich hiebei Chlorür und ein Salz woraus Salzsäure Krystalle fällt, welche weder der Hippursäure noch der Benzoësäure gleichen.

Zwölfte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwölften Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwölften Familie und anderer Familien.
Naphtol R.	Kohlenwasserstoff.	?	Im Steinöl.
Laurat RO^2.	Einbasisches Salz.	?	Durch Verseifung des Laurostearins (27te Fam.).
Capralkohol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Caprinsäure (10te Fam.).
Campholalkohol $R-{}^2O^2$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Campholsäure (10te Fam.).
Cuminalkohol $R-{}^8O^2$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Cuminsäure (10te Fam.).
Oxamylol $R-{}^2O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Oxalsäure (2te Fam.) durch Kartoffelfuselöl (5te Fam.).
Suberalkohol $R-{}^2O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Korksäure (8te Fam.).
Camphomethol $R-{}^4O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Camphersäure (10te Fam.) durch Holzgeist.
Camphovinat $R-{}^4O^4$.	Einbasisches gepaartes Salz.	?	Paarung der Camphersäure mit Alkohol.
Phtalalkohol $R-{}^{10}O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Phtalinsäure.
Phloretin $R-{}^{12}O^4$.	?	?	Einwirkung der Säuren auf Phlorizin.
Hydrochinon $R-{}^{14}O^4$.	?	?	Zersetzung der GG. Pyrochinol und Chinoyl (6te Fam.).

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwölften Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwölften Familie und anderer Familien.
Opianalkohol $R-{}^{10}O^{5}$.	Einalkoholiseher Aether.	?	Aetherification der Opiansäure (10te Fam.).
Picrotoxin $R-{}^{10}O^{5}$.	?	?	In den Kokelskörnern.
Aconitalkohol $R-{}^{6}O^{6}$.	Dreifachalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Aconicsäure (6te Fam.).
Citralkohol $R-{}^{4}O^{7}$.	Dreifachalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Citronensäure (6te Fam.).
Caramel $R-{}^{6}O^{9}$.	?	Normalzucker scheidet $2H^{2}O$ aus; normal-Glucose scheidet $H^{2}O$ aus u. s. w.	?
Saccharigen $R-{}^{4}O^{10}$.	?	?	Im Holz, in der Stärke.
Mucigen $R-{}^{4}O^{10}$.	?	?	In der Milch, dem Pflanzenschleim, den verschiedenen Gummiarten u. s. w.
Zucker $R-{}^{2}O^{11}$.	?	?	Im Zuckerrohr, in den Runkelrüben u. s. w.
Glucose RO^{12}.	?	Normal-Saccharigen nimmt $2H^{2}O$ auf; normal-Zucker nimmt $H^{2}O$ auf u. s. w.	In den sauren Früchten.
Sacchulmat RO^{12}.	Einbasisches Salz?	Normal-Zucker nimmt unter d. Einfluss verdünnter Säuren $H^{2}O$ auf.	?
Sulfobenzid $R-{}^{14}SO^{2}$.	?	?	Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf normal-Benzen (6te Fam.).
Sulfolignat RSO^{15}.	Einbasisches gepaartes Salz.	Einwirkung der Schwefelsäure auf die GG. Saccharigen, Glucose u. s. w.	?

Geschlecht Naphtol R.

562. Kohlenwasserstoff.

Normal-Naphtol. — $C^{12}H^{24}$? — Ich habe (439) schon erwähnt, dass einer der Kohlenwasserstoffe, welche Pelletier und Walter im natürlichen Naphta gefunden haben, diese Zusammensetzung zu besitzen scheint.

In gewissen Braunkohlen, z. B. in denen von Utznach in der Schweiz hat man einen festen Kohlenwasserstoff gefunden, welchen man Schererit genannt hat. Kraus hat darin Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie im ölbildenden Gase gefunden. Da dieser Körper bei 200° siedet, so könnte sein Aequivalent $C^{12}H^{24}$ seyn.

Geschlecht Laurat RO^2.

563. Einbasisches Salz; homolog mit den GG. Formiat, Acetat, Butyrat, Caproat, Margarat, Stearat u. s. w. Verseifungsprodukt des normal-Laurins, eines in den Lorbeeren vorkommenden Glycerides (27te Fam.):

$$C^{27}H^{30}O^4 + 2(KH)O + H^2O = 2[\ ^{12}(H^{23}K)O^2] + C^3H^8O^3.$$

Normal-Laurat (Laurinsäure, Laurostearinsäure). — $C^{12}H^{24}O^2$. — Man verseift Laurostearin durch Kali, zersetzt die Seife durch Kochsalz, löst sie im Wasser auf und zersetzt sie in der Wärme durch Weinsäure. Das normal-L. schwimmt oben auf und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Krystallmasse. In concentrirtem Alkohol löst es sich leicht auf; noch leichter in Aether, aber aus diesen Lösungen krystallisirt es nie. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 42° und 43°, also niedriger als der des Laurostearins. Seine weingeistige Lösung röthet Lackmus.

Natrium-Laurat. — $C^{12}(H^{23}Na)O^2$. — Krystallisirt weder aus Wasser noch aus Alkohol.

Silber-Laurat. — $C^{12}(H^{23}Ag)O^2$. — Weisser, sehr volu-

minöser Niederschlag, welcher, wenn er gut ausgewaschen ist, am Sonnenlichte nicht schwarz wird (Marsson).

Geschlecht Capralkohol RO^2.

564. Einalkoholischer Aether mit dem G. Laurat isomer; mit den GG. Formomethol, Formalkohol, Acetalkohol, Capronalkohol, Valeramylol u. s. w. homolog.

Normal-Capralkohol (Caprinsäureäther). — $C^{12}H^{24}O^2$. — Dieser Aether ist noch nicht dargestellt worden.

Geschlecht Campholalkohol $R-^2O^2$.

565. Einalkoholischer Aether.

Normal-Campholalkohol (Campholsäureäther). — $C^{12}H^{22}O^2$. — Man hat diesen Aether noch nicht erhalten.

Geschlecht Cuminalkohol $R-^8O^2$.

566. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Benzalkohol, Benzomethol u. s. w. homolog.

Normal-Cuminalkohol (Cuminsäureäther). — $C^{12}H^{16}O^2$. — Um diesen Aether darzustellen sättigt man eine Lösung von wasserfreier Cuminsäure mit trockenem, salzsaurem Gas. Sobald das Gas nicht mehr verschluckt wird, erwärmt man die Flüssigkeit im Wasserbade, um den Aether und den überschüssigen Alkohol zu verjagen. Man destillirt dann den Rückstand über freiem Feuer, wascht das Produkt mit Wasser und rectificirt es über Bleioxyd.

Der normal-C. ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Reinettengeruch. Er siedet bei 240°. Sein Dampf entzündet sich leicht und brennt mit blauer Flamme. Sein spec. Brechungsvermögen ist 1,504. Seine Dampfdichte ist gleich 6,65 gefunden worden. Erhitzt man ihn mit wässrigem Kali so zersetzt er sich in Alkohol und in Cuminat (Gerhardt und Cahours).

Geschlecht Oxamylol $R-{}^2O^4$.

567. Doppeltalkoholischer Aether. Mit den GG. Oxamethol (314), Oxalkohol (380) u. s. w. homolog.

Normal-Oxamylol (Oxal-Amyläther). — $C^{12}H^{22}O^4$. — Destillirt man die ölige Flüssigkeit mit welcher man Calcium-Oxalamylat (424) darstellt, so erhöht sich die Temperatur nach und nach und es destillirt normal-O. über, welches man durch Rectificiren rein erhalten kann.

Dieser Aether siedet bei 262°; er besitzt durchdringenden Wanzengeruch. Seine Dampfdichte ist gleich 8,4 gefunden worden (Balard).

Durch Berührung mit Wasser und besonders mit alkalischen Lösungen zersetzt er sich in Oxalat, und in normal-Amylol:

$$C^{12}H^{22}O^4 + 2(KH)O = C^2K^2O^4 + 2C^5H^{12}O.$$

Wässriges Ammoniak verwandelt ihn in Oxamid und in normal-Amylol.

$$C^{12}H^{22}O^4 + 2NH^3 = C^2H^4N^2O^2 + 2C^5H^{12}O.$$

Gasförmiges Ammoniak, oder seine Lösung in absolutem Alkohol, bildet Oxamylan und normal-Amylol:

$$C^{12}H^{22}O^4 + NH^3 = C^7H^{13}NO^3 + C^5H^{12}O.$$

Das normal-O., dessen Siedpunkt so hoch liegt, kann zur Darstellung anderer Aetherarten, durch doppelten Austausch benützt werden.

Geschlecht Suberalkohol $R-{}^2O^4$.

568. Doppeltalkoholischer Aether, mit dem vorhergehenden G. homolog und isomer; mit den GG. Oxamethol (4te Fam.), Oxalkohol (6te Fam.), Succinalkohol (8te Fam.), Suberimethol (10te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Suberalkohol. — $C^{12}H^{22}O^4$. — Um diesen

Aether zu erhalten, destillirt man 2 Th. Korksäure (454) mit 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol; der Aether bleibt in der Retorte (Laurent). Man kann ihn auch durch Sättigen einer weingeistigen Lösung von Korksäure mit salzsaurem Gas darstellen (Bromeis).

Dieser Aether ist dünnflüssig und farblos; er besitzt einen sehr schwachen Geruch und sein Geschmack erinnert an den der ranzigen Haselnüsse. Er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether auf. Sein spec. Gewicht ist 1,003 bei 18°. Er siedet bei ungefähr 260° und destillirt ohne Veränderung über. Salpetersäure scheint ihn in der Kälte nicht anzugreifen. In der Hitze zersetzt sie ihn leicht und beim Erkalten der sauren Flüssigkeit erhält man Korksäure. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte auf. Bei gelinder Wärme zersetzt sie ihn. Wässeriges Kali greift ihn kaum an; weingeistiges Kali verwandelt ihn rasch in Suberat (Laurent).

Doppeltchlor-Suberalkohol. — $C^{12}(H^{20}Cl^{2})O^{4}$. — Oelartiges Produkt, welches man durch Einwirkung des Chlorgases auf erwärmtes normal-S. erhalten hat (Laurent).

Geschlecht Camphomethol $R-^{4}O^{4}$.

569. Doppeltalkoholischer Aether, mit dem G. Camphalkohol (14te Fam.) homolog, mit dem G. Camphovinat isomer. Man hat ihn noch nicht dargestellt.

Geschlecht Camphovinat $R-^{4}O^{4}$.

570. Einbasisches gepaartes Salz. Produkt der Paarung des normal-Alkohols mit Camphersäure (541):

$$C^{10}H^{16}O^{4} + C^{2}H^{6}O = H^{2}O + C^{12}H^{20}O^{4}.$$

Kochende Alkalien verwandeln die C. in Camphorate und in Alkohol oder in normal-Camphalkohol

$$C^{12}H^{20}O^{4} + 2(KH)O = H^{2}O + C^{10}(H^{14}K^{2})O^{4} + C^{2}H^{6}O$$
$$2[C^{12}H^{20}O^{4}] + 2(KH)O = 2H^{2}O + C^{10}(H^{14}K^{2})O^{4} + C^{14}H^{24}O^{4}.$$

Normal-Camphovinat (Weincamphersäure). — $C^{12}H^{20}O^{4}$. Kocht man ein Gemenge von 10 Th. absolutem Alkohol und von 5 Th. Schwefelsäure, indem man mehrere Male cohobirt, so erhält man einen Rückstand, welcher, mit Wasser verdünnt, einen ölartigen Absatz von normal-C. bildet (Malaguti).

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sirupdick, durchsichtig, farblos und besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen sehr angenehmen, etwas bittern Geschmack. Es löst sich schwer in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist 1,095 bei 20,5.

Es röthet Lackmuspapier erst nach einiger Zeit. In alkalischen Lösungen löst es sich auf und wird durch Säuren daraus gefällt; beim Sieden zersetzt es sich. Diese Zersetzung erfolgt selbst durch eine lange Berührung oder durch Sieden mit Wasser.

Bei der trockenen Destillation liefert das normal-Camphovinat Wasser, Camphorid und normal-Camphalkohol, und als Nebenprodukte eine kleine Menge Alkohol und gasförmige Kohlenwasserstoffe:

$$2[C^{12}H^{20}O^{4}] = H^{2}O + C^{10}H^{14}O^{3} + C^{14}H^{24}O^{4}.$$

Seine weingeistige Lösung wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd reichlich gefällt.

Ammoniak-Camphovinat. — Man erhält es durch Zusatz von Ammoniak in eine weingeistige Lösung von Normal-C., von welcher man einen Ueberschuss anwendet. Die überschüssige Säure wird durch Zusatz von Wasser als ein dickes Oel wieder abgeschieden. Die Lösung des Ammoniak-C. ist wasserhell, geruchlos und besitzt eine alkalische Reaktion.

Silber-Camphovinat. — $C^{12}(H^{19}Ag)O^{4}$ (Malaguti). — Man erhält dieses Salz in Form eines gelatinösen Niederschlags durch Vermischen der Lösung des vorhergehenden Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd.

Die Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium- und Mangan-C. sind im Wasser löslich.

Die Eisen-, Zink-, Blei-, Kupfer- und Quecksilber-C. sind unlöslich oder schwer löslich.

Geschlecht Phtalalkohol.

671. Doppeltalkoholischer Aether.

Normal-Phtalalkohol (Naphtalinsäureäther). — Durch Kochen von normal-Alkohol mit Phtalinsäure (457) und mit Salzsäure hat Laurent einen ölartigen Stoff im Rückstand erhalten, welcher wahrscheinlich diese Verbindung ist.

Geschlecht Phloretin $R-^{12}O^4$.

572. Normal-Phlorizin (24te Fam.) zerlegt sich unter dem Einfluss der gewässerten Säuren, in Traubenzucker und in Phloretin:

$$C^{24}H^{28}O^{12} + 4H^2O = C^{12}N^{24}O^{12} + C^{12}H^{12}O^4.$$

Normal-Phloretin. — $C^{12}H^{12}O^4$. — Verdünnte Mineralsäuren und schon Oxalsäure lösen das normal-Phlorizin in der Kälte auf; erwärmt man diese sauren Lösungen bis 80 oder 90° so trüben sie sich, und normal-P. fällt im krystallinischen Zustande nieder (Stass).

Dieser Körper krystallisirt in kleinen, weissen Blättchen von süssem Geschmack. In kaltem Wasser ist er beinahe unlöslich; in kochendem Wasser und in wasserfreiem Aether löst er sich kaum. Kochender Alkohol, Holzgeist und Essigsäure nehmen ihn in allen Verhältnissen auf. Er krystallisirt aus diesen Lösungen in glänzenden Körnern.

Bis 160° verliert er kein Wasser; er schmilzt bei 180° und zersetzt sich bei einer höheren Temperatur.

Concentrirte Säuren lösen ihn ohne Veränderung auf. Verdünnte Salpetersäure verwandelt ihn in Nitro-P. Chromsäure zersetzt ihn in Ameisensäure und in Kohlensäure.

Alkalische Laugen nehmen ihn ohne Zersetzung auf; diese Lösungen schmecken deutlich süss. An der Luft nehmen sie den Sauerstoff auf und bilden einen pomeranzengelben Körper.

Das normal-P. verschluckt rasch 13 bis 14 pCt. Ammoniakgas ohne Wasser zu verlieren.

Uebergiesst man normal-P. mit concentrirtem Ammoniak, so löst es sich auf und fällt nach einigen Augenblicken in glänzenden gelben Körnern nieder. Wird diese Verbindung an der Luft stehen gelassen, so verliert sie Ammoniak; die Hitze treibt dieses Gas ebenfalls aus. Ihre Lösung fällt Mangan-, Eisen-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze u. s. w.

Stass hat mit Bleiessig eine Verbindung erhalten, welche $C^{12}(H^8Pb^4)O^4 + 2$ aq. zu enthalten scheint.

Nitro-Phloretin (Phloretinsäure, Phloretinsalpetersäure). — $C^{12}(H^{11}X)O^4$. — Verdünnte Salpetersäure löst, wie andere Säuren, das normal-Phlorizin in der Kälte ohne Veränderung auf; nach einiger Zeit jedoch zersetzt es sich in dieser Lösung. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es augenblicklich unter Entwicklung von Stickoxydgas und von kohlensaurem Gas; zugleich bildet sich Oxalsäure und ein dunkelrother Stoff. Letzterer ist Nitro-P., welches man durch Waschen mit Wasser, Auflösen in einem Alkali und Fällen durch eine Säure rein erhält (Stass).

Dieser Körper ist unkrystallisirbar, von sammetglänzender, brauner Farbe. Er zerstört sich bei 150° unter Entwicklung von Stickoxydgas. Er ist im Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich, löst sich hingegen in Weingeist, Holzgeist und in Alkalien.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung auf und färbt sich blutroth.

Concentrirte Salpetersäure zerstört ihn durch langes Sieden unter Bildung von Oxalsäure, nebst einer Spur eines bittern Stoffs.

Geschlecht Hydrochinon $R-^{14}O^4$.

573. Produkt der Einwirkung der reducirenden Körper auf normal-Chinoyl $C^6H^4O^2$ oder der oxydirenden Körper auf normal-Pyrochinol $C^6H^6O^2$ (377 und 378):

$$2[C^6H^4O^2] + H^2 = C^{12}H^{10}O^4$$
$$2[C^6H^6O^2] + O = C^{12}H^{10}O^4 + H^2O.$$

Normal-Hydrochinon (grünes Hydrochinon). — $C^{12}H^{10}O^{4}$. — Nach Wöhler erhält man diesen Körper am besten durch Vermischen von normal-Pyrochinol (1) mit Eisenchlorid, oder durch Behandeln seiner Lösung durch Chlorgas, durch Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd, oder durch chromsaures Kali. Bei Anwendung des Silbersalzes setzt sich zugleich metallisches Silber ab; mit Chromsalz bildet sich ein Niederschlag von grünem Chromoxyd.

Das Chinoyl liefert denselben Körper, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefliger Säure vermischt, von welcher man keinen Ueberschuss anwenden darf, weil sich sonst normal-Pyrochinol bilden würde.

Das normal-H. bildet sich auch durch Vermischen einer Chinoyllösung mit Zinnchlorür oder mit schwefelsaurem Eisenoxydul, oder durch Behandeln dieser Lösung mit Zink und Schwefelsäure, endlich beim Durchleiten eines galvanischen Stromes durch dieselbe.

Die merkwürdigste Bildungsart des normal-H. ist jedoch die gegenseitige Einwirkung des Pyrochinols oder des Chinoyls.

Das normal-H. ist einer der schönsten Körper der organischen Chemie; so oft er sich aus einer Flüssigkeit absetzt, erscheint er in regelmässigen Formen. Seine Krystalle sind grün, dünn, sehr lang, denen der Murexids (338) sehr ähnlich; sie sind aber noch schöner und noch glänzender, ihr Glanz lässt sich nur mit dem der Goldkäfer oder der Kolibriflügel vergleichen.

Es besitzt einen ekelerregenden Geschmack und schmilzt leicht, indem es sich theilweise sublimirt, theilweise in Chinoyl zersetzt, welches sich in gelben Krystallen condensirt.

In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in warmem löst es sich in bedeutender Menge. Beim Sieden der Lösung bildet sich Chinoyl und die braune Flüssigkeit hält Pyrochinol und als Nebenprodukt einen theerartigen Stoff in Auflösung.

Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether mit gelber Farbe auf; in Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe, welche an

(1) Man sehe die Zusätze am Ende dieses Bandes.

der Luft nach und nach braun wird, so dass beim Verdunsten eine braune, vollkommen amorphe Masse zurückbleibt. Seine weingeistige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Salpetersaures Silberoxyd fällt es ebenfalls nicht, allein durch Zusatz von Ammoniak wird das Silber augenblicklich reducirt.

Schweflige Säure löst es leicht auf und verwandelt es in Pyrochinol (Wöhler):

$$C^{12}H^{10}O^{4} + H^{2}O + SO^{2},H^{2}O = 2C^{6}H^{6}O^{2} + SO^{3},H^{2}O.$$

Geschlecht Opianalkohol $R-^{10}O^{5}$.

574. Einalkoholischer Aether.

Normal-Opianalkohol (Opiansäureäther). — $C^{12}H^{14}O^{5}$. — Man kann diesen Aether nicht durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Opiansäure mit Salzsäure (544) erhalten; allein er bildet sich leicht beim Durchleiten von schwefligsaurem Gas in eine heisse Lösung von Opiansäure im Alkohol. Durch Concentration der Flüssigkeit krystallisirt der Aether in kleinen Säulen, welche zu Büscheln oder Kugeln vereinigt sind (Wöhler).

Er ist geruchlos, sein Geschmack ist schwach bitter; im Wasser ist er unlöslich und schmilzt gegen 100°. Er lässt sich sublimiren und verträgt eine starke Hitze ohne sich zu zersetzen.

Erwärmt man ihn lange mit Wasser, so löst er sich zuletzt auf und verwandelt sich in Alkohol und in normal-Opianat. Ammoniak zersetzt ihn in der Kälte nicht.

Geschlecht Picrotoxin $R-^{10}O^{5}$.

575. *Normal-Picrotoxin.* — $C^{12}H^{14}O^{5}$. — Um diesen Körper zu erhalten, zieht man Kokelskörner (*Menispermum Cocculus*) durch Alkohol aus. Er krystallisirt aus dem Extrakt in Form von kleinen vierseitigen Säulen, welche man durch Thierkohle entfärbt.

Er ist geruchlos, von höchst bitterem Geschmack, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Bei einer hohen Temperatur zersetzt er sich ohne zu schmelzen. Alkohol und Aether lösen ihn leicht auf, Wasser weniger leicht. Er löst sich auch in Säuren und Alkalien auf.

Seine Reaktionen sind noch unbekannt ([1]). Innerlich genommen wirkt er als Gift.

Geschlecht Aconitalkohol $R^{-6}O^{6}$.

576. Dreifachalkoholischer Aether.

Normal-Aconitalkohol (Aconitsäureäther). — $C^{12}H^{18}O^{6}$. — Dieser Aether, dessen Darstellung ich bereits angegeben habe, ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und von höchst bitterem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,074 bei 14°. Er siedet bei 236° indem er sich zersetzt (Crasso). Die Flüssigkeit, welche unter diesen Umständen übergeht, ist wahrscheinlich Citraconsäureäther.

Man erhält ihn auch durch Destillation eines Gemisches von Alkohol, von Citronensäure und von Schwefelsäure, indem man die Produkte mehrere Male cohobirt. Durch Zusatz von Wasser zum Rückstand scheidet sich der Aether ab (Marchand).

Geschlecht Citralkohol $R^{-4}O^{7}$.

577. Dreifachalkoholischer Aether.

Normal-Citralkohol (Citronensäureäther). — $C^{12}H^{20}O^{7}$. — Ich habe an einem anderen Orte (387) angeführt, dass die Produkte der Aetherification des Alkohols durch Citronensäure sehr verschieden seyn können, je nachdem sich diese

(1) Folgende Analysen sind über Picrotoxin angeführt, sie sind nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet:

	Pelletier u. Couerbe	Oppermann	Regnault
Kohlenstoff	60,91	61,4—61,5	60,2—60,5
Wasserstoff . . .	6,00	6,1— 6,2	5,8— 5,7

Ich habe einstweilen die Formel $C^{12}H^{14}O^{5}$ für diesen Körper aufgestellt; ihre Richtigkeit wird aber durch nichts verbürgt.

Säure durch die Hitze zersetzt hat oder nicht. Dieser Umstand erklärt die Abweichungen, welche die verschiedenen Analysen des Citronenäthers ([1]), unter einander darbieten. Aus den Versuchen von Marchand geht hervor, dass man Aconitäther oder Citraconäther erhält, wenn das Gemisch von Schwefelsäure, von Citronensäure und von Alkohol bei einer Temperatur destillirt wird, wo der Citronenäther sich selbst zersetzt.

Um diesen Aether darzustellen wendet man am besten folgende Verhältnisse an: 90 Th. krystallisirte Säure, 110 Th. Alkohol von 0,814 und 50 Th. concentrirte Schwefelsäure. Die gepulverte Citronensäure und der Alkohol werden in eine tabulirte Retorte gebracht und die Schwefelsäure in kleinen Gaben zugegossen. Das Gemisch wird nach und nach bis zum Sieden erhitzt und destillirt bis sich ein deutlicher Geruch nach gewöhnlichem Aether entwickelt, was gewöhnlich erfolgt, so bald ein Drittheil des Alkohols übergegangen ist. Der Rückstand wird dann aus der Retorte gebracht und beiläufig mit seinem doppelten Volum destillirten Wassers vermischt. Der Citronenäther sinkt dann als ein schweres Oel zu Boden. Man wascht ihn mehrere Male, zuerst mit heissem reinem Wasser, dann mit alkalischem Wasser, löst ihn in Alkohol auf, digerirt die Lösung mit Thierkohle, um sie zu entfärben, dampft sie im Wasserbade ab und trocknet den Rückstand im luftleeren Raume. Wenn man ein halbes Pfund Citronensäure anwendet, so dauert der Versuch, die Zeit des Abdampfens abgerechnet, nur eine Stunde, und man erhält 15 Gr. Produkt (Malaguti).

Man kann den Citronenäther ([2]) auch durch Einleiten von

(1) Dumas hat darin gefunden: Kohlenstoff 52,3 (alt. At.) Wasserstoff 7,2. Malaguti: Kohlenstoff 51,2, Wasserstoff 7,3. Meine Formel ist nach der Gleichung (227) berechnet, welche sich auf die durch dreibasische Säuren gebildeten Aetherarten bezieht: $E''' = a''' + 3A - 3H^2O$. Sie erfordert Kohlenstoff: 52,2 (n. At.) und Wasserstoff 7,2. Sie stimmt mit den Analysen von Dumas.

(2) Heldt hat bei der Analyse dieses Aethers erhalten: Kohlenstoff: 50,65 (At. 75,8) und Wasserstoff 7,4. Die Verbrennung

salzsaurem Gas in eine gesättigte und kochende Lösung von Citronensäure in absolutem Alkohol erhalten (Heldt).

Dieser Aether stellt eine ölartige, gelbliche und durchsichtige Flüssigkeit dar; sein Geruch erinnert an den des Olivenöls; sein Geschmack ist bitter und höchst unangenehm. Sein spec. Gewicht ist 1,142 bei + 21°. Man kann ihn nicht ohne Veränderung destilliren; er färbt sich bei 270° und siedet bei 280°, indem er sich zersetzt. Er löst sich leicht in Alkohol und in Aether und ist im Wasser nicht ganz unlöslich; seine wässerige Lösung wird rasch sauer. Die Alkalien verwandeln ihn in Citrat und in Alkohol (Malaguti).

Salpetersäure greift ihn heftig an und liefert unter anderen Produkten Oxalsäure. Chlorgas wirkt bei 115° kaum darauf ein.

Dieser Aether zersetzt sich wahrscheinlich bei der Destillation in Aconitäther oder in Citraconäther.

Geschlecht Caramel $R^{-6}O^{9}$.

578. Die normal-Gattung der GG. Zucker und Glucose entbindet Wasser, wenn man sie auf 200° erwärmt und verwandelt sich in normal-C.:

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 2H^{2}O + C^{12}H^{18}O^{9}$$
$$C^{12}H^{24}O^{12} = 3H^{2}O + C^{12}H^{18}O^{9}.$$

Normal-Caramel. — $C^{12}H^{18}O^{9}$ (Peligot). — Um diesen Körper zu erhalten erhitzt man normal-Zucker einige Zeitlang auf 210° oder 220°, indem man sorgfältig vermeidet, diese Temperatur zu übersteigen. Der Zucker wird dann braun und wird immer dunkler, ohne dass sich ein Gas entbindet: Die entweichenden Wasserdämpfe enthalten kaum eine Spur von Essigsäure und von einer öligen Substanz. So bald das Aufblähen aufgehört hat, findet man in der Vorlage ein schwarzes Produkt, welches sich im Wasser ganz auflöst. Um es rein zu erhalten, löst man es in einer kleinen Menge Wasser

war, wie ich denke, unvollständig. Uebrigens stimmt der Wasserstoff mit den Analysen von Dumas und Malaguti.

auf und fällt es durch Alkohol. Glucose ist zur Darstellung dieses Körpers weniger vortheilhaft.

Im reinen Zustande ist dieser Körper geschmacklos; seine wässerige Lösung besitzt eine schöne dunkelbraune Farbe und ist geschmacklos wie arabischer Gummi. Er geht, mit Bierhefe vermischt, nicht in Gährung über.

Das normal-C. zeigt alle Eigenschaften einer schwachen Säure. Es fällt ammoniakhaltiges, essigsaures Bleioxyd, so wie auch Barytwasser, sehr reichlich.

Bei einer hohen Temperatur liefert es ein schwarzes, im Wasser unlösliches Produkt, in welchem der Wasserstoff noch in den Verhältnissen des Wassers enthalten ist. Bei der trockenen Destillation liefert es dieselben Produkte wie normal-Zucker.

Baryum-Caramel. — $C^{12}(H^{17}Ba)N^{9}$. — Caramel bildet mit Barytwasser einen braunen voluminösen Niederschlag, welcher sich nicht einmal in heissem Wasser auflöst. (1).

Geschlecht Saccharigen $R-^{4}O^{10}$.

579. Man hat in ein einziges chemisches Geschlecht verschiedene Stoffe $C^{12}H^{20}H^{10}$ vereinigt, welche nur durch ihre physikalischen Eigenschaften sich von einander unterscheiden und wovon einige, so zu sagen, die Hauptbestandtheile aller Pflanzen ausmachen. Unter dem Einfluss der Säuren verwandeln sich die verschiedenen Varietäten der normal-Gattung dieses Geschlechtes in normal-Glucose, indem sie die Bestandtheile von $2H^{2}O$ aufnehmen; durch Salpetersäure liefern sie keine Schleimsäure, sondern eine isomere Verbindung dieser Säure (Zuckersäure), oder Oxalsäure. Ueberhaupt erleiden alle diese Varietäten unter dem Einfluss der verschiedenen Reagentien dieselben Metamorphosen.

Normal-Saccharigen. — $C^{12}H^{20}O^{10}$ — Ich werde folgende Varietäten dieses Körpers unterscheiden.

α) In kaltem und heissem Wasser unlösliche Varietät

(1) Peligot hat eine grosse Anzahl Analysen mit Baryum-C. angestellt, welche immer 20 bis 21 pCt. Baryt geliefert haben: meine Formel entspricht 20,3 pCt. Baryt.

oder *Cellulose.* Der Körper, welcher die Wände der Zellen und der Gefässe aller Pflanzen, von den niedrigsten Klassen der Cryptogamen an bis zu den höchsten Familien der Phanerogamen ausmacht, ist, in chemischer Hinsicht, eine und dieselbe Substanz, welcher Payen den Namen *Cellulose* gegeben hat. Es ist die von allen fremden, inkrustirenden Stoffen befreite Holzfaser.

Die Zusammensetzung und die Reaktionen dieser Cellulose sind überall dieselben; allein die Eigenschaften, welche von ihrem physischen Bau abhängen, bieten, je nach den Pflanzen, woraus man sie zieht, eine sehr grosse Verschiedenheit dar. Das einfachste Verfahren, um sie darzustellen, besteht darin, dass man sie aus alter Leinwand, aus Baumwolle oder aus Hollundermark bereitet; nachdem man diese Substanzen mit Wasser ausgezogen hat, kocht man sie mit schwacher Kalilauge, wascht sie dann von neuem und rührt sie zu einem dünnen Brei an, durch welchen man Chlorgas leitet. Man behandelt sie dann nach einander mit Essigsäure, Weingeist, Aether und kochendem Wasser und trocknet sie bei 100°.

Durch ein ähnliches Verfahren gewinnt man sie aus Hanf, Flachs, Baumwolle, Papier u. s. w.

In vielen vegetabilischen Geweben, z. B. im Holz, ist die Cellulose so von fremdartigen Stoffen durchdrungen, dass es schwer ist, sie vollkommen rein zu erhalten. Diese Substanzen, welche man im Allgemeinen unter dem Namen *inkrustirende Stoffe* bezeichnet, weichen sowohl in ihrer physischen Beschaffenheit als auch in ihren chemischen Eigenschaften sehr von einander ab. Bald sind sie stickstoffhaltig, bald harzartig, bald von anderer Natur. Ich kann hier in diese einzelnen Fragen, welche ins Gebiet der physiologischen Chemie gehören, nicht eingehen.

Die reine Cellulose ist weiss, fest, durchsichtig, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und in Oelen unlöslich, ihr spec. Gewicht ist gewöhnlich von 1,525. Ihr physischer Bau ist nach ihrem Ursprung verschieden. Im reinen Zustande bleibt sie an der Luft unverändert; so wie sie aber im Holze vor-

kommt, wo sie von stickstoffhaltigen, sehr leicht zersetzbaren Stoffen begleitet ist, zersetzt sie sich nach und nach, besonders an feuchter Luft. Sie erleidet dann eine langsame Verbrennung und verwandelt sich in einen gelben oder braunen, zerreiblichen Stoff, welcher unter dem Namen *Moder* (129) bekannt ist.

Die Cellulose wird oft schon durch kochendes Wasser zertheilt. In anderen Fällen, wenn sie sehr compact ist, bleibt sie lange unverändert und widersteht sogar der Einwirkung viel stärkerer Auflösungsmittel. Das Produkt ihrer vollständigen Zertheilung ist im Wasser auflöslich; es ist das Dextrin oder die Modification γ.

Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure greifen die Cellulose in der Kälte an und zertheilen sie ohne sie zu färben; kocht man das Produkt, nachdem man es mit Wasser verdünnt hat, so erhält man zuletzt Glucose. Dieser Versuch ist zuerst durch Braconnot angestellt worden; man darf nur Baumwolle, Leinwand oder Papier in kleine Stückchen zerschneiden und diese Stoffe mit concentrirter Schwefelsäure zerreiben, so verwandeln sie sich in eine zähe und klebrige Masse von Glucose. Man verdünnt sie mit Wasser und kocht das Produkt, welches sich nach und nach in Glucose verwandelt. In dieser Reaktion bildet sich eine gepaarte, sehr veränderliche Säure, welche ich weiter unten beschreiben werde. (G. Sulfolignat).

Erwärmt man Leinwand mit mässig verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, so verwandelt sie sich zuerst in eine Art Kleister, welcher sich im Wasser kaum auflöst, und ebenfalls $C^{12}H^{20}O^{10}$ (Payen, Hofmann, Braconnot) enthält; es ist also die Modification β, mit dem Unterschiede, dass sie nicht die pseudoorganischen Körner darbietet, welche den durch die Vegetation gebildeten Amylon charakterisiren.

Aetzkali oder Natron weichen die Cellulose zuerst auf und zertheilen sie nur äusserst langsam; ist sie sehr compakt, wie in unseren gewobenen Zeugen, so wird sie nur oberflächlich angegriffen. Erwärmt man in einem verschlossenen Ge-

fässe gleiche Th. Kali und Cellulose, welche man mit Wasser angefeuchtet hat, so entbindet sich Wasserstoffgas und es destillirt Holzgeist über (198 Peligot).

$$C^{12}H^{20}O^{10} + 12(KH)O = 2[CH^4O + C(HK)O^2 + C^2(H^3K)O^2 + 2CO^2,K^2O] + 16H.$$

Das Kali verbindet sich mit Ameisensäure, mit Essigsäure und mit Kohlensäure. Geschmolzenes Kalihydrat verwandelt die Cellulose in Oxalat, wie die anderen Modificationen des normal-S. Sehr concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte auf sie ein und bildet zuerst Dextrin, dann Nitro-S., welches durch Wasser gefällt wird.

Durch verlängerte Einwirkung von Chlor in Gegenwart des Wassers erleidet die Cellulose eine wahre Verbrennung unter Entwicklung von kohlensaurem Gas. Die Bleichsalze zersetzen sie auf dieselbe Weise.

Im compakten Zustande färbt die Cellulose die wässrige Lösung von Jod nicht. Die Fasern gewisser Cryptogamen werden durch Jod violett gefärbt.

β) *Amylon*, im heissen Wasser löslich, im kalten unlöslich.

Das Amylon oder die Stärke besitzt genau dieselben chemischen Eigenschaften wie die Cellulose. Zerreibt man Kartoffeln und leitet auf den Brei, den man in ein Sieb bringt, einen dünnen Wasserstrahl, so setzt sich aus dem durchlaufenden Wasser ein weisses Pulver ab, welches bald eine gewisse Consistenz gewinnt und leicht vom Wasser zu trennen ist. Bei einer nähern Untersuchung ergibt sich, dass die kleinen Körner, welche diesen Satz ausmachen, aus concentrischen Lagen einer halborganisirten Materie bestehen, welche von einer kleinen Menge einer wachsartigen oder fetten Substanz umhüllt sind (nach Jacquelain auch von einem stickstoffhaltigen Körper), wovon es nicht leicht ist sie vollständig zu befreien; erwägt man ferner, dass diese Lagen auf der Oberfläche compakter sind als in der Mitte, so begreift man leicht, warum die Körner von kaltem Wasser nicht angegriffen werden.

In heissem Wasser hingegen zertheilen sie sich, schwel-

len bedeutend auf und es bildet sich eine gallertartige Masse, welche unter dem Namen Kleister bekannt ist.

Die Gestalt und die Grösse der Amylonkörner sind höchst wandelbar; manchmal sind sie rund, andere Male oval, bald gekrümmt, bald unregelmässig gestaltet. Die Körner der Kartoffelstärke sind grösser als die der Getreidestärke.

Die aus Kartoffeln, Getreide, Bohnen oder Linsen gewonnene Stärke bedarf einer Reinigung, bevor man sie als einen einzigen Stoff betrachten kann. Man kocht sie zuerst mit Alkohol aus, welchem man 0,001 Aetzkali zugesetzt hat, um einen fetten Stoff auszuziehen, und wascht sie zuletzt mit reinem Alkohol und mit Wasser aus.

Das Amylon ist ein sehr weisses Pulver, welches beim Zerreiben etwas knirscht, es ist geruch- und geschmacklos und verändert sich an der Luft nicht. Sein spec. Gewicht ist 1,53. Es ist in Alkohol und in Aether unlöslich.

Man kann es im luftleeren Raume bei 100° vollkommen austrocknen; bei gewöhnlicher Temperatur enthält es immer etwas Wasser (12 bis 18 pCt.), welches den Körnern mechanisch anhängt.

Erwärmt man das Amylon bei 200° so geht es, besonders im feuchten Zustande, in die Modification γ über, welche in kaltem Wasser löslich ist. Ein Decoct von keimender Gerste und alle verdünnte Säuren bewirken dieselbe Umwandlung. Bei der trockenen Destillation liefert es dieselben Produkte wie Zucker oder Glucose. Es verhält sich auch wie diese Körper in Gegenwart von Kalk oder Kali.

Stärkekleister wird an der Luft nach und nach sauer und es entwickelt sich dann durch eine blose Umsetzung der Elemente (384) Milchsäure. Kocht man ihn mit einer verdünnten Säure, und besonders mit Schwefelsäure, so verwandelt er sich zuerst in Dextrin und endlich in Glucose.

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt die Stärke, indem sie sich erhitzt. Vermeidet man das Erhitzen des Gemisches, so erhält man eine gummiartige Substanz, welche eine gepaarte Säure enthält (man sehe das G. Sulfolignat).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Nitro-S. Bringt man das Gemisch zum Sieden, so bildet sich Oxalsäure.

Frisch gefällter phosphorsaurer Kalk wird durch Stärkekleister leicht aufgelöst.

Eine wässrige Jodlösung färbt die Auflösung von Stärke violett; diese Färbung rührt von einer mechanischen Abscheidung des Jods her, und nicht von einer eigenthümlichen Verbindung des Jods mit dem Amylon. Man kann die Flüssigkeit durch Kochen entfärben, wobei sich das Jod verflüchtigt; kocht man die Lösung nur kurze Zeit, so dass etwas Jod in der Auflösung bleibt, so kommt die blaue Färbung beim Erkalten wieder zum Vorschein. Man kann sie auch durch Alkohol, durch Kali, durch Schwefelwasserstoff und überhaupt durch alle Auflösungsmittel des Jods verschwinden machen.

γ) *Dextrin*; in kaltem Wasser lösliche Modification. Wird die vorhergehende Modification bei 200° erhitzt oder mit einer verdünnten Säure gekocht, so wird sie in kaltem Wasser löslich, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern. Die Lösung leitet das polarisirte Licht nach rechts ab; daher der Name des Produktes.

Wird das Dextrin selbst mit einer verdünnten Säure gekocht, so verwandelt es sich zuletzt ganz in Glucose.

Die Lösung des Dextrins ist vollkommen wasserhell und wird durch gehörige Concentration sirupdick. Beim Erkalten nimmt sie das Aussehen von arabischem Gummi an.

Sie unterscheidet sich jedoch von ihm durch folgende Reaktion: Vermischt man eine Lösung von Dextrin mit etwas Aetzkali und gibt tropfenweise eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu, so wird das Gemisch dunkelblau und bleibt in der Kälte vollkommen klar; erhitzt man aber die Flüssigkeit über 85°, so setzt sie einen rothen krystallinischen Niederschlag von Kupferoxydul ab. Mit arabischem Gummi erfolgt diese Reaktion nicht.

Uebrigens liefert das Dextrin durch Behandeln mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Die Lösung des Dextrins im Wasser oder in wässrigem

Alkohol fällt weder Bleizucker noch überbasisches, essigsaures Bleioxyd; allein durch Zusatz von Ammoniak erhält man Bleiverbindungen, welche ich gleich beschreiben werde. Das Dextrin besitzt übrigens alle anderen chemischen Eigenschaften der vorhergehenden Modificationen des normal-S.

δ) *Inulin.* Die Alantwurzel, die Topinambours, die Wurzelknollen der Dahlia enthalten eine Modification des normal-S., welche, wie Amylon, in kaltem Wasser unlöslich ist, und sich in kochendem Wasser löst ohne einen Kleister zu bilden. Jod färbt sie nicht blau. Uebrigens besitzt sie genau die Zusammensetzung (Payen, Mulder, Croockewit) und die chemischen Eigenschaften der beiden vorhergehenden Modificationen.

Das *Lichenin* und das *Saponin* (Trommsdorf) sind ebenfalls Modificationen des Amylons.

Der Schleim verschiedener Malvaceen und Borragineen scheint ebenfalls aus einem Agglomerat von abgerundeten Stärkekörnern zu bestehen (Schmidt).

580. *Doppeltbaryum-Saccharigen* (dextrinsaurer Baryt). — $C^{12}(H^{18}Ba^{2})O^{10}$. — Man erhält diese Verbindung (1) durch Fällen einer Dextrinlösung, durch eine Lösung von Baryt in wasserhaltigem Holzgeist. Man muss eine besondere Vorrichtung anwenden, um das Produkt vor der Kohlensäure der Luft zu bewahren (Payen).

Vierfachblei-Saccharigen (zweibasisches, dextrinsaures Bleioxyd). — $C^{12}(H^{16}Pb^{4})O^{10}$. — Um diese Verbindung (2) zu erhalten löst man reines Amylon in 120 bis 150 Mal seinem Gewicht kochenden Wassers auf und versetzt diese Lösung mit $^{1}/_{100}$ ihres Volums Ammoniak. Andererseits bereitet man eine Lösung von neutralem, essigsaurem Bleioxyd, versetzt sie mit einigen Tropfen Ammoniak und vermischt dann beide Flüs-

(1) Payen hat in diesem Körper 32 pCt. Baryt gefunden. Meine Formel erfordert 33,3. Es ist aber schwer diesen Körper vollkommen trocken zu erhalten.

(2) Payer drückt die Zusammensetzung dieses Körpers durch $C^{12}H^{18}O^{9},2Pb^{2}O$. Berechnet man aber seine Analysen nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs; so führen sie genau zu meiner Formel.

sigkeiten. Man wascht den Niederschlag beim Abschluss der Luft aus und trocknet ihn sorgfältig bei 150° im luftleeren Raume (Payen).

Mit Dextrin erhält man denselben Körper.

Doppeltblei-Saccharigen (neutrales, dextrinsaures Bleioxyd). — $C^{12}(H^{18}Pb^{2})O^{10}$. — Payen scheint diesen Körper erhalten zu haben, indem er die Bedingungen der Bereitung des vorhergehenden Körpers etwas verändert hat. Das mit Ammoniak versetzte essigsaure Bleioxyd wird nach und nach, unter beständigem Umrühren, mit einer heissen Dextrinlösung vermischt, bis der Niederschlag verweigert sich wieder aufzulösen; er wird dann gewaschen, in heissem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung in einer Retorte abgedampft. In der concentrirten und erkalteten Lösung bringt ein Ueberschuss von Ammoniak einen Niederschlag von Doppeltblei-S. hervor. Man begreift übrigens, dass unter andern Bedingungen sich Dreifachblei-Saccharigen bilden könnte.

581. *Nitro-Saccharigen* und *Doppeltnitro-Saccharigen* (Xyloïdin, Nitramidin). — $C^{12}(H^{19}X)O^{10}$ und $C^{12}(H^{18}X^{2})O^{10}$. — Behandelt man Amylon mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., so verschwindet es nach wenigen Minuten; die vollkommen klare Flüssigkeit ist gelb gefärbt und kein Gas entweicht. Vermischt man dann die Flüssigkeit mit Wasser, so fällt eine weisse körnige Masse nieder und die Flüssigkeit liefert beim Erkalten einen kaum bemerkbaren Rückstand (Braconnot). Die Reaktion ist nicht so scharf, wenn man die Flüssigkeit lange stehen lässt, bevor man sie durch Wasser fällt.

Es entweicht dann Stickoxydgas und anstatt Doppeltnitro-S. erhält man eine zerfliessliche Säure (Zuckersäure? 389); es bildet sich weder Kohlensäure noch Oxalsäure während dieser Reaktion (Pelouze).

Man erhält dasselbe Produkt mit Cellulose; ihm verdanken das Papier und die Zeuge, welche man mit Salpetersäure behandelt hat, ihre grosse Entzündbarkeit.

Nach dem Austrocknen stellt dieser Körper ein weisses Pulver dar, welches bei 180° sich entzündet und mit grosser

Lebhaftigkeit verbrennt. Er scheint übrigens aus einem Gemisch von Nitro-S. und von Doppeltnitro-S. zu bestehen; wenigstens hat Buijs Ballot beobachtet, dass schwache Kalilauge einen Theil davon auflöst, während ein anderer Theil selbst nach einem Contakt von mehreren Tagen zurückbleibt. Essigsäure fällt die Lösung in weissen Flocken (1).

Geschlecht Mucigen $R-^4O^{10}$.

582. Mit dem vorhergehenden Geschlecht isomer.

Ich vereinige in ein und dasselbe chemische Geschlecht die gummiartigen, schleimigen, oder zuckerartigen Stoffe, welche im trocknen Zustande die Zusammensetzung $C^{12}H^{20}O^{10}$ darbieten, sich durch Aufnahme von $2H^2O$ in Glucose umwandeln, und mit Salpetersäure Schleimsäure liefern.

Normal-Mucigen. — $C^{12}H^{20}O^{10}$. — Ich werde folgende Varietäten dieses Körpers unterscheiden.

α) *Milchzucker*, krystallisirbare Varietät. — $C^{12}H^{20}H^{10}$ + 2 aq. — Dieser Körper ist in der Milch der Säugethiere aufgelöst. Um ihn daraus zu gewinnen fällt man das Caseum mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die Flüssigkeit und dampft sie zum Krystallisiren ab. Das Produkt wird durch Thierkohle entfärbt und durch mehrere Krystallisationen rein erhalten.

Der Milchzucker (*Lactin, Lactose*) krystallisirt aus seinen Lösungen in Form von Parallelepipeden, welche in drei-

(1) Wäre das Xyloïdin von Braconnot und Pelouze ein einziger Körper (Doppeltnitro-S.) so müsste es bei der Analyse geben:

Kohlenstoff . . .	34,8
Wasserstoff . .	4,3
Stickstoff . . .	6,7.

Ballot hat aber immer folgende Zahlen erhalten:

Kohlenstoff (altes Atomg.) . .	36,2—38,2
Wasserstoff . .	4,4— 5,0
Stickstoff . .	5,6— 5,7.

Diese Abweichungen erklären sich aus der Gegenwart einer gewissen Menge von Einfachnitro-S., dessen Formel erfordert:

Kohlenstoff . . .	39,0
Wasserstoff . .	5,1
Stickstoff . .	3,9.

bei 44° und erstarrt wieder bei 32°. Bei der Destillation zersetzt er sich und verbreitet einen Geruch nach bittern Mandeln. Erhitzt man ihn an der Luft, so entwickelt er Dämpfe von Benzoësäure.

Eine kochende Kalilösung verwandelt ihn in Hippurat und in normal-Alkohol. Wässriges Ammoniak verhält sich ebenso. Im gasförmigen Zustande scheint ihn Ammoniak, selbst in der Wärme nicht zu zersetzen.

Kochende Salpetersäure greift ihn unter Bildung von Benzoësäure an, Schwefelsäure verkohlt ihn in der Wärme und bildet dieselbe Säure.

Chlorgas greift ihn in der Wärme an und es bildet sich wahrscheinlich ein mehr oder weniger gechlorter H. Das Produkt ist weiss und krystallisirt aus Alkohol und aus Aether. Die Krystalle sind schwerer als Wasser und werden durch Kali in der Wärme angegriffen. Es bildet sich hiebei Chlorür und ein Salz woraus Salzsäure Krystalle fällt, welche weder der Hippursäure noch der Benzoësäure gleichen.

Zwölfte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwölften Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwölften Familie und anderer Familien.
Naphtol R.	Kohlenwasserstoff.	?	Im Steinöl.
Laurat RO^2.	Einbasisches Salz.	?	Durch Verseifung des Laurostearins (27te Fam.).
Capralkohol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Caprinsäure (10te Fam.).
Campholalkohol $R-{}^2O^2$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Campholsäure (10te Fam.).
Cuminalkohol $R-{}^8O^2$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Cuminsäure (10te Fam.).
Oxamylol $R-{}^2O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Oxalsäure (2te Fam.) durch Kartoffelfuselöl (5te Fam.).
Suberalkohol $R-{}^2O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Korksäure (8te Fam.).
Camphomethol $R-{}^4O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Camphersäure (10te Fam.) durch Holzgeist.
Camphovinat $R-{}^4O^4$.	Einbasisches gepaartes Salz.	?	Paarung der Camphersäure mit Alkohol.
Phtalalkohol $R-{}^{10}O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Phtalinsäure.
Phloretin $R-{}^{12}O^4$.	?	?	Einwirkung der Säuren auf Phlorizin.
Hydrochinon $R-{}^{14}O^4$.	?	?	Zersetzung der GG. Pyrochinol und Chinoyl (6te Fam.).

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwölften Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwölften Familie und anderer Familien.
Opianalkohol $R-{}^{10}O^5$.	Einalkoholiseher Aether.	?	Aetherification der Opiansäure (10te Fam.).
Picrotoxin $R-{}^{10}O^5$.	?	?	In den Kokelskörnern.
Aconitalkohol $R-{}^{6}O^6$.	Dreifachalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Aconicsäure (6te Fam.).
Citralkohol $R-{}^{4}O^7$.	Dreifachalkoholischer Aether.	?	Aetherification der Citronensäure (6te Fam.).
Caramel $R-{}^{6}O^9$.	?	Normalzucker scheidet $2H^2O$ aus; normal-Glucose scheidet H^2O aus u. s. w.	?
Saccharigen $R-{}^{4}O^{10}$.	?	?	Im Holz, in der Stärke.
Mucigen $R-{}^{4}O^{10}$.	?	?	In der Milch, dem Pflanzenschleim, den verschiedenen Gummiarten u. s. w.
Zucker $R-{}^{2}O^{11}$.	?	?	Im Zuckerrohr, in den Runkelrüben u. s. w.
Glucose RO^{12}.	?	Normal-Saccharigen nimmt $2H^2O$ auf; normal-Zucker nimmt H^2O auf u. s. w.	In den sauren Früchten.
Sacchulmat RO^{12}.	Einbasisches Salz?	Normal-Zucker nimmt unter d. Einfluss verdünnter Säuren H^2O auf.	?
Sulfobenzid $R-{}^{14}SO^2$.	?	?	Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf normal-Benzen (6te Fam.).
Sulfolignat RSO^{15}.	Einbasisches gepaartes Salz.	Einwirkung der Schwefelsäure auf die GG. Saccharigen, Glucose u. s. w.	?

Geschlecht Naphtol R.

562. Kohlenwasserstoff.

Normal-Naphtol. — $C^{12}H^{24}$? — Ich habe (439) schon erwähnt, dass einer der Kohlenwasserstoffe, welche Pelletier und Walter im natürlichen Naphta gefunden haben, diese Zusammensetzung zu besitzen scheint.

In gewissen Braunkohlen, z. B. in denen von Utznach in der Schweiz hat man einen festen Kohlenwasserstoff gefunden, welchen man Schererit genannt hat. Kraus hat darin Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie im ölbildenden Gase gefunden. Da dieser Körper bei 200° siedet, so könnte sein Aequivalent $C^{12}H^{24}$ seyn.

Geschlecht Laurat RO^2.

563. Einbasisches Salz; homolog mit den GG. Formiat, Acetat, Butyrat, Caproat, Margarat, Stearat u. s. w. Verseifungsprodukt des normal-Laurins, eines in den Lorbeeren vorkommenden Glycerides (27te Fam.):

$$C^{27}H^{30}O^4 + 2(KH)O + H^2O = 2[\ ^{12}(H^{23}K)O^2] + C^3H^8O^3.$$

Normal-Laurat (Laurinsäure, Laurostearinsäure). — $C^{12}H^{24}O^2$. — Man verseift Laurostearin durch Kali, zersetzt die Seife durch Kochsalz, löst sie im Wasser auf und zersetzt sie in der Wärme durch Weinsäure. Das normal-L. schwimmt oben auf und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Krystallmasse. In concentrirtem Alkohol löst es sich leicht auf; noch leichter in Aether, aber aus diesen Lösungen krystallisirt es nie. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 42° und 43°, also niedriger als der des Laurostearins. Seine weingeistige Lösung röthet Lackmus.

Natrium-Laurat. — $C^{12}(H^{23}Na)O^2$. — Krystallisirt weder aus Wasser noch aus Alkohol.

Silber-Laurat. — $C^{12}(H^{23}Ag)O^2$. — Weisser, sehr volu-

minöser Niederschlag, welcher, wenn er gut ausgewaschen ist, am Sonnenlichte nicht schwarz wird (Marsson).

Geschlecht Capralkohol RO^2.

564. Einalkoholischer Aether mit dem G. Laurat isomer; mit den GG. Formomethol, Formalkohol, Acetalkohol, Capronalkohol, Valeramylol u. s. w. homolog.

Normal-Capralkohol (Caprinsäureäther). — $C^{12}H^{24}O^2$. — Dieser Aether ist noch nicht dargestellt worden.

Geschlecht Campholalkohol $R^{-2}O^2$.

565. Einalkoholischer Aether.

Normal-Campholalkohol (Campholsäureäther). — $C^{12}H^{22}O^2$. — Man hat diesen Aether noch nicht erhalten.

Geschlecht Cuminalkohol $R^{-8}O^2$.

566. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Benzalkohol, Benzomethol u. s. w. homolog.

Normal-Cuminalkohol (Cuminsäureäther). — $C^{12}H^{16}O^2$. — Um diesen Aether darzustellen sättigt man eine Lösung von wasserfreier Cuminsäure mit trockenem, salzsaurem Gas. Sobald das Gas nicht mehr verschluckt wird, erwärmt man die Flüssigkeit im Wasserbade, um den Aether und den überschüssigen Alkohol zu verjagen. Man destillirt dann den Rückstand über freiem Feuer, wascht das Produkt mit Wasser und rectificirt es über Bleioxyd.

Der normal-C. ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Reinettengeruch. Er siedet bei 240°. Sein Dampf entzündet sich leicht und brennt mit blauer Flamme. Sein spec. Brechungsvermögen ist 1,504. Seine Dampfdichte ist gleich 6,65 gefunden worden. Erhitzt man ihn mit wässrigem Kali so zersetzt er sich in Alkohol und in Cuminat (Gerhardt und Cahours).

Geschlecht Oxamylol $R^{-2}O^4$.

567. Doppeltalkoholischer Aether. Mit den GG. Oxamethol (314), Oxalkohol (380) u. s. w. homolog.

Normal-Oxamylol (Oxal-Amyläther). — $C^{12}H^{22}O^4$. — Destillirt man die ölige Flüssigkeit mit welcher man Calcium-Oxalamylat (424) darstellt, so erhöht sich die Temperatur nach und nach und es destillirt normal-O. über, welches man durch Rectificiren rein erhalten kann.

Dieser Aether siedet bei 262°; er besitzt durchdringenden Wanzengeruch. Seine Dampfdichte ist gleich 8,4 gefunden worden (Balard).

Durch Berührung mit Wasser und besonders mit alkalischen Lösungen zersetzt er sich in Oxalat, und in normal-Amylol:

$$C^{12}H^{22}O^4 + 2(KH)O = C^2K^2O^4 + 2C^5H^{12}O.$$

Wässriges Ammoniak verwandelt ihn in Oxamid und in normal-Amylol.

$$C^{12}H^{22}O^4 + 2NH^3 = C^2H^4N^2O^2 + 2C^5H^{12}O.$$

Gasförmiges Ammoniak, oder seine Lösung in absolutem Alkohol, bildet Oxamylan und normal-Amylol:

$$C^{12}H^{22}O^4 + NH^3 = C^7H^{13}NO^3 + C^5H^{12}O.$$

Das normal-O., dessen Siedpunkt so hoch liegt, kann zur Darstellung anderer Aetherarten, durch doppelten Austausch benützt werden.

Geschlecht Suberalkohol $R^{-2}O^4$.

568. Doppeltalkoholischer Aether, mit dem vorhergehenden G. homolog und isomer; mit den GG. Oxamethol (4te Fam.), Oxalkohol (6te Fam.), Succinalkohol (8te Fam.), Suberimethol (10te Fam.) u. s. w. homolog.

Normal-Suberalkohol. — $C^{12}H^{22}O^4$. — Um diesen

Aether zu erhalten, destillirt man 2 Th. Korksäure (454) mit 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol; der Aether bleibt in der Retorte (Laurent). Man kann ihn auch durch Sättigen einer weingeistigen Lösung von Korksäure mit salzsaurem Gas darstellen (Bromeis).

Dieser Aether ist dünnflüssig und farblos; er besitzt einen sehr schwachen Geruch und sein Geschmack erinnert an den der ranzigen Haselnüsse. Er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether auf. Sein spec. Gewicht ist 1,003 bei 18°. Er siedet bei ungefähr 260° und destillirt ohne Veränderung über. Salpetersäure scheint ihn in der Kälte nicht anzugreifen. In der Hitze zersetzt sie ihn leicht und beim Erkalten der sauren Flüssigkeit erhält man Korksäure. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte auf. Bei gelinder Wärme zersetzt sie ihn. Wässeriges Kali greift ihn kaum an; weingeistiges Kali verwandelt ihn rasch in Suberat (Laurent).

Doppeltchlor-Suberalkohol. — $C^{12}(H^{20}Cl^2)O^4$. — Oelartiges Produkt, welches man durch Einwirkung des Chlorgases auf erwärmtes normal-S. erhalten hat (Laurent).

Geschlecht Camphomethol $R-^4O^4$.

569. Doppeltalkoholischer Aether, mit dem G. Camphalkohol (14te Fam.) homolog, mit dem G. Camphovinat isomer. Man hat ihn noch nicht dargestellt.

Geschlecht Camphovinat $R-^4O^4$.

570. Einbasisches gepaartes Salz. Produkt der Paarung des normal-Alkohols mit Camphersäure (541):

$$C^{10}H^{16}O^4 + C^2H^6O = H^2O + C^{12}H^{20}O^4.$$

Kochende Alkalien verwandeln die C. in Camphorate und in Alkohol oder in normal-Camphalkohol

$$C^{12}H^{20}O^4 + 2(KH)O = H^2O + C^{10}(H^{14}K^2)O^4 + C^2H^6O$$
$$2[C^{12}H^{20}O^4] + 2(KH)O = 2H^2O + C^{10}(H^{14}K^2)O^4 + C^{14}H^{24}O^4.$$

Normal-Camphovinat (Weincamphersäure). — $C^{12}H^{20}O^4$. Kocht man ein Gemenge von 10 Th. absolutem Alkohol und von 5 Th. Schwefelsäure, indem man mehrere Male cohobirt, so erhält man einen Rückstand, welcher, mit Wasser verdünnt, einen ölartigen Absatz von normal-C. bildet (Malaguti).

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sirupdick, durchsichtig, farblos und besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen sehr angenehmen, etwas bittern Geschmack. Es löst sich schwer in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist 1,095 bei 20,5.

Es röthet Lackmuspapier erst nach einiger Zeit. In alkalischen Lösungen löst es sich auf und wird durch Säuren daraus gefällt; beim Sieden zersetzt es sich. Diese Zersetzung erfolgt selbst durch eine lange Berührung oder durch Sieden mit Wasser.

Bei der trockenen Destillation liefert das normal-Camphovinat Wasser, Camphorid und normal-Camphalkohol, und als Nebenprodukte eine kleine Menge Alkohol und gasförmige Kohlenwasserstoffe:

$$2[C^{12}H^{20}O^4] = H^2O + C^{10}H^{14}O^3 + C^{14}H^{24}O^4.$$

Seine weingeistige Lösung wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd reichlich gefällt.

Ammoniak-Camphovinat. — Man erhält es durch Zusatz von Ammoniak in eine weingeistige Lösung von Normal-C., von welcher man einen Ueberschuss anwendet. Die überschüssige Säure wird durch Zusatz von Wasser als ein dickes Oel wieder abgeschieden. Die Lösung des Ammoniak-C. ist wasserhell, geruchlos und besitzt eine alkalische Reaktion.

Silber-Camphovinat. — $C^{12}(H^{19}Ag)O^4$ (Malaguti). — Man erhält dieses Salz in Form eines gelatinösen Niederschlags durch Vermischen der Lösung des vorhergehenden Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd.

Die Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium- und Mangan-C. sind im Wasser löslich.

Die Eisen-, Zink-, Blei-, Kupfer- und Quecksilber-C. sind unlöslich oder schwer löslich.

Geschlecht Phtalalkohol.

671. Doppeltalkoholischer Aether.

Normal-Phtalalkohol (Naphtalinsäureäther). — Durch Kochen von normal-Alkohol mit Phtalinsäure (457) und mit Salzsäure hat Laurent einen ölartigen Stoff im Rückstand erhalten, welcher wahrscheinlich diese Verbindung ist.

Geschlecht Phloretin $R-^{12}O^4$.

572. Normal-Phlorizin (24te Fam.) zerlegt sich unter dem Einfluss der gewässerten Säuren, in Traubenzucker und in Phloretin:

$$C^{24}H^{28}O^{12} + 4H^2O = C^{12}N^{24}O^{12} + C^{12}H^{12}O^4.$$

Normal-Phloretin. — $C^{12}H^{12}O^4$. — Verdünnte Mineralsäuren und schon Oxalsäure lösen das normal-Phlorizin in der Kälte auf; erwärmt man diese sauren Lösungen bis 80 oder 90° so trüben sie sich, und normal-P. fällt im krystallinischen Zustande nieder (Stass).

Dieser Körper krystallisirt in kleinen, weissen Blättchen von süssem Geschmack. In kaltem Wasser ist er beinahe unlöslich; in kochendem Wasser und in wasserfreiem Aether löst er sich kaum. Kochender Alkohol, Holzgeist und Essigsäure nehmen ihn in allen Verhältnissen auf. Er krystallisirt aus diesen Lösungen in glänzenden Körnern.

Bis 160° verliert er kein Wasser; er schmilzt bei 180° und zersetzt sich bei einer höheren Temperatur.

Concentrirte Säuren lösen ihn ohne Veränderung auf. Verdünnte Salpetersäure verwandelt ihn in Nitro-P. Chromsäure zersetzt ihn in Ameisensäure und in Kohlensäure.

Alkalische Laugen nehmen ihn ohne Zersetzung auf; diese Lösungen schmecken deutlich süss. An der Luft nehmen sie den Sauerstoff auf und bilden einen pomeranzengelben Körper.

Das normal-P. verschluckt rasch 13 bis 14 pCt. Ammoniakgas ohne Wasser zu verlieren.

Uebergiesst man normal-P. mit concentrirtem Ammoniak, so löst es sich auf und fällt nach einigen Augenblicken in glänzenden gelben Körnern nieder. Wird diese Verbindung an der Luft stehen gelassen, so verliert sie Ammoniak; die Hitze treibt dieses Gas ebenfalls aus. Ihre Lösung fällt Mangan-, Eisen-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze u. s. w.

Stass hat mit Bleiessig eine Verbindung erhalten, welche $C^{12}(H^8Pb^4)O^4 + 2$ aq. zu enthalten scheint.

Nitro-Phloretin (Phloretinsäure, Phloretinsalpetersäure). — $C^{12}(H^{11}X)O^4$. — Verdünnte Salpetersäure löst, wie andere Säuren, das normal-Phlorizin in der Kälte ohne Veränderung auf; nach einiger Zeit jedoch zersetzt es sich in dieser Lösung. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es augenblicklich unter Entwicklung von Stickoxydgas und von kohlensaurem Gas; zugleich bildet sich Oxalsäure und ein dunkelrother Stoff. Letzterer ist Nitro-P., welches man durch Waschen mit Wasser, Auflösen in einem Alkali und Fällen durch eine Säure rein erhält (Stass).

Dieser Körper ist unkrystallisirbar, von sammetglänzender, brauner Farbe. Er zerstört sich bei 150° unter Entwicklung von Stickoxydgas. Er ist im Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich, löst sich hingegen in Weingeist, Holzgeist und in Alkalien.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung auf und färbt sich blutroth.

Concentrirte Salpetersäure zerstört ihn durch langes Sieden unter Bildung von Oxalsäure, nebst einer Spur eines bittern Stoffs.

Geschlecht Hydrochinon $R-^{14}O^4$.

573. Produkt der Einwirkung der reducirenden Körper auf normal-Chinoyl $C^6H^4O^2$ oder der oxydirenden Körper auf normal-Pyrochinol $C^6H^6O^2$ (377 und 378):

$$2[C^6H^4O^2] + H^2 = C^{12}H^{10}O^4$$
$$2[C^6H^6O^2] + O = C^{12}H^{10}O^4 + H^2O.$$

Normal-Hydrochinon (grünes Hydrochinon). — $C^{12}H^{10}O^{4}$. — Nach Wöhler erhält man diesen Körper am besten durch Vermischen von normal-Pyrochinol (1) mit Eisenchlorid, oder durch Behandeln seiner Lösung durch Chlorgas, durch Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd, oder durch chromsaures Kali. Bei Anwendung des Silbersalzes setzt sich zugleich metallisches Silber ab; mit Chromsalz bildet sich ein Niederschlag von grünem Chromoxyd.

Das Chinoyl liefert denselben Körper, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefliger Säure vermischt, von welcher man keinen Ueberschuss anwenden darf, weil sich sonst normal-Pyrochinol bilden würde.

Das normal-H. bildet sich auch durch Vermischen einer Chinoyllösung mit Zinnchlorür oder mit schwefelsaurem Eisenoxydul, oder durch Behandeln dieser Lösung mit Zink und Schwefelsäure, endlich beim Durchleiten eines galvanischen Stromes durch dieselbe.

Die merkwürdigste Bildungsart des normal-H. ist jedoch die gegenseitige Einwirkung des Pyrochinols oder des Chinoyls.

Das normal-H. ist einer der schönsten Körper der organischen Chemie; so oft er sich aus einer Flüssigkeit absetzt, erscheint er in regelmässigen Formen. Seine Krystalle sind grün, dünn, sehr lang, denen der Murexids (338) sehr ähnlich; sie sind aber noch schöner und noch glänzender, ihr Glanz lässt sich nur mit dem der Goldkäfer oder der Kolibriflügel vergleichen.

Es besitzt einen ekelerregenden Geschmack und schmilzt leicht, indem es sich theilweise sublimirt, theilweise in Chinoyl zersetzt, welches sich in gelben Krystallen condensirt.

In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in warmem löst es sich in bedeutender Menge. Beim Sieden der Lösung bildet sich Chinoyl und die braune Flüssigkeit hält Pyrochinol und als Nebenprodukt einen theerartigen Stoff in Auflösung.

Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether mit gelber Farbe auf; in Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe, welche an

(1) Man sehe die Zusätze am Ende dieses Bandes.

der Luft nach und nach braun wird, so dass beim Verdunsten eine braune, vollkommen amorphe Masse zurückbleibt. Seine weingeistige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Salpetersaures Silberoxyd fällt es ebenfalls nicht, allein durch Zusatz von Ammoniak wird das Silber augenblicklich reducirt.

Schweflige Säure löst es leicht auf und verwandelt es in Pyrochinol (Wöhler):

$$C^{12}H^{10}O^{4} + H^{2}O + SO^{2},H^{2}O = 2C^{6}H^{6}O^{2} + SO^{3},H^{2}O.$$

Geschlecht Opianalkohol $R-^{10}O^{6}$.

574. Einalkoholischer Aether.

Normal-Opianalkohol (Opiansäureäther). — $C^{12}H^{14}O^{5}$. — Man kann diesen Aether nicht durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Opiansäure mit Salzsäure (544) erhalten; allein er bildet sich leicht beim Durchleiten von schwefligsaurem Gas in eine heisse Lösung von Opiansäure im Alkohol. Durch Concentration der Flüssigkeit krystallisirt der Aether in kleinen Säulen, welche zu Büscheln oder Kugeln vereinigt sind (Wöhler).

Er ist geruchlos, sein Geschmack ist schwach bitter; im Wasser ist er unlöslich und schmilzt gegen 100°. Er lässt sich sublimiren und verträgt eine starke Hitze ohne sich zu zersetzen.

Erwärmt man ihn lange mit Wasser, so löst er sich zuletzt auf und verwandelt sich in Alkohol und in normal-Opianat. Ammoniak zersetzt ihn in der Kälte nicht.

Geschlecht Picrotoxin $R-^{10}O^{5}$.

575. *Normal-Picrotoxin.* — $C^{12}H^{14}O^{5}$. — Um diesen Körper zu erhalten, zieht man Kokelskörner (*Menispermum Cocculus*) durch Alkohol aus. Er krystallisirt aus dem Extrakt in Form von kleinen vierseitigen Säulen, welche man durch Thierkohle entfärbt.

Er ist geruchlos, von höchst bitterem Geschmack, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Bei einer hohen Temperatur zersetzt er sich ohne zu schmelzen. Alkohol und Aether lösen ihn leicht auf, Wasser weniger leicht. Er löst sich auch in Säuren und Alkalien auf.

Seine Reaktionen sind noch unbekannt ([1]). Innerlich genommen wirkt er als Gift.

Geschlecht Aconitalkohol $R-^6O^6$.

576. Dreifachalkoholischer Aether.

Normal-Aconitalkohol (Aconitsäureäther). — $C^{12}H^{18}O^6$. — Dieser Aether, dessen Darstellung ich bereits angegeben habe, ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und von höchst bitterem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,074 bei 14°. Er siedet bei 236° indem er sich zersetzt (Crasso). Die Flüssigkeit, welche unter diesen Umständen übergeht, ist wahrscheinlich Citraconsäureäther.

Man erhält ihn auch durch Destillation eines Gemisches von Alkohol, von Citronensäure und von Schwefelsäure, indem man die Produkte mehrere Male cohobirt. Durch Zusatz von Wasser zum Rückstand scheidet sich der Aether ab (Marchand).

Geschlecht Citralkohol $R-^4O^7$.

577. Dreifachalkoholischer Aether.

Normal-Citralkohol (Citronensäureäther). — $C^{12}H^{20}O^7$. — Ich habe an einem anderen Orte (387) angeführt, dass die Produkte der Aetherification des Alkohols durch Citronensäure sehr verschieden seyn können, je nachdem sich diese

(1) Folgende Analysen sind über Picrotoxin angeführt, sie sind nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet:

	Pelletier u. Couerbe	Oppermann	Regnault
Kohlenstoff	60,91	61,4—61,5	60,2—60,5
Wasserstoff . . .	6,00	6,1— 6,2	5,8— 5,7

Ich habe einstweilen die Formel $C^{12}H^{14}O^5$ für diesen Körper aufgestellt; ihre Richtigkeit wird aber durch nichts verbürgt.

Säure durch die Hitze zersetzt hat oder nicht. Dieser Umstand erklärt die Abweichungen, welche die verschiedenen Analysen des Citronenäthers ([1]), unter einander darbieten. Aus den Versuchen von Marchand geht hervor, dass man Aconitäther oder Citraconäther erhält, wenn das Gemisch von Schwefelsäure, von Citronensäure und von Alkohol bei einer Temperatur destillirt wird, wo der Citronenäther sich selbst zersetzt.

Um diesen Aether darzustellen wendet man am besten folgende Verhältnisse an: 90 Th. krystallisirte Säure, 110 Th. Alkohol von 0,814 und 50 Th. concentrirte Schwefelsäure. Die gepulverte Citronensäure und der Alkohol werden in eine tabulirte Retorte gebracht und die Schwefelsäure in kleinen Gaben zugegossen. Das Gemisch wird nach und nach bis zum Sieden erhitzt und destillirt bis sich ein deutlicher Geruch nach gewöhnlichem Aether entwickelt, was gewöhnlich erfolgt, so bald ein Drittheil des Alkohols übergegangen ist. Der Rückstand wird dann aus der Retorte gebracht und beiläufig mit seinem doppelten Volum destillirten Wassers vermischt. Der Citronenäther sinkt dann als ein schweres Oel zu Boden. Man wascht ihn mehrere Male, zuerst mit heissem reinem Wasser, dann mit alkalischem Wasser, löst ihn in Alkohol auf, digerirt die Lösung mit Thierkohle, um sie zu entfärben, dampft sie im Wasserbade ab und trocknet den Rückstand im luftleeren Raume. Wenn man ein halbes Pfund Citronensäure anwendet, so dauert der Versuch, die Zeit des Abdampfens abgerechnet, nur eine Stunde, und man erhält 15 Gr. Produkt (Malaguti).

Man kann den Citronenäther ([2]) auch durch Einleiten von

(1) Dumas hat darin gefunden: Kohlenstoff 52,3 (alt. At.) Wasserstoff 7,2. Malaguti: Kohlenstoff 51,2, Wasserstoff 7,3. Meine Formel ist nach der Gleichung (227) berechnet, welche sich auf die durch dreibasische Säuren gebildeten Aetherarten bezieht: $E''' = a''' + 3A - 3H^2O$. Sie erfordert Kohlenstoff: 52,2 (n. At.) und Wasserstoff 7,2. Sie stimmt mit den Analysen von Dumas.

(2) Heldt hat bei der Analyse dieses Aethers erhalten: Kohlenstoff: 50,65 (At. 75,8) und Wasserstoff 7,4. Die Verbrennung

salzsaurem Gas in eine gesättigte und kochende Lösung von Citronensäure in absolutem Alkohol erhalten (Heldt).

Dieser Aether stellt eine ölartige, gelbliche und durchsichtige Flüssigkeit dar; sein Geruch erinnert an den des Olivenöls; sein Geschmack ist bitter und höchst unangenehm. Sein spec. Gewicht ist 1,142 bei + 21°. Man kann ihn nicht ohne Veränderung destilliren; er färbt sich bei 270° und siedet bei 280°, indem er sich zersetzt. Er löst sich leicht in Alkohol und in Aether und ist im Wasser nicht ganz unlöslich; seine wässerige Lösung wird rasch sauer. Die Alkalien verwandeln ihn in Citrat und in Alkohol (Malaguti).

Salpetersäure greift ihn heftig an und liefert unter anderen Produkten Oxalsäure. Chlorgas wirkt bei 115° kaum darauf ein.

Dieser Aether zersetzt sich wahrscheinlich bei der Destillation in Aconitäther oder in Citraconäther.

Geschlecht Caramel $R^{-6}O^9$.

578. Die normal-Gattung der GG. Zucker und Glucose entbindet Wasser, wenn man sie auf 200° erwärmt und verwandelt sich in normal-C.:

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 2H^2O + C^{12}H^{18}O^9$$
$$C^{12}H^{24}O^{12} = 3H^2O + C^{12}H^{18}O^9.$$

Normal-Caramel. — $C^{12}H^{18}O^9$ (Peligot). — Um diesen Körper zu erhalten erhitzt man normal-Zucker einige Zeitlang auf 210° oder 220°, indem man sorgfältig vermeidet, diese Temperatur zu übersteigen. Der Zucker wird dann braun und wird immer dunkler, ohne dass sich ein Gas entbindet: Die entweichenden Wasserdämpfe enthalten kaum eine Spur von Essigsäure und von einer öligen Substanz. So bald das Aufblähen aufgehört hat, findet man in der Vorlage ein schwarzes Produkt, welches sich im Wasser ganz auflöst. Um es rein zu erhalten, löst man es in einer kleinen Menge Wasser

war, wie ich denke, unvollständig. Uebrigens stimmt der Wasserstoff mit den Analysen von Dumas und Malaguti.

auf und fällt es durch Alkohol. Glucose ist zur Darstellung dieses Körpers weniger vortheilhaft.

Im reinen Zustande ist dieser Körper geschmacklos; seine wässerige Lösung besitzt eine schöne dunkelbraune Farbe und ist geschmacklos wie arabischer Gummi. Er geht, mit Bierhefe vermischt, nicht in Gährung über.

Das normal-C. zeigt alle Eigenschaften einer schwachen Säure. Es fällt ammoniakhaltiges, essigsaures Bleioxyd, so wie auch Barytwasser, sehr reichlich.

Bei einer hohen Temperatur liefert es ein schwarzes, im Wasser unlösliches Produkt, in welchem der Wasserstoff noch in den Verhältnissen des Wassers enthalten ist. Bei der trockenen Destillation liefert es dieselben Produkte wie normal-Zucker.

Baryum-Caramel. — $C^{12}(H^{17}Ba)N^{9}$. — Caramel bildet mit Barytwasser einen braunen voluminösen Niederschlag, welcher sich nicht einmal in heissem Wasser auflöst. (1).

Geschlecht Saccharigen $R{-}^{4}O^{10}$.

579. Man hat in ein einziges chemisches Geschlecht verschiedene Stoffe $C^{12}H^{20}H^{10}$ vereinigt, welche nur durch ihre physikalischen Eigenschaften sich von einander unterscheiden und wovon einige, so zu sagen, die Hauptbestandtheile aller Pflanzen ausmachen. Unter dem Einfluss der Säuren verwandeln sich die verschiedenen Varietäten der normal-Gattung dieses Geschlechtes in normal-Glucose, indem sie die Bestandtheile von $2H^{2}O$ aufnehmen; durch Salpetersäure liefern sie keine Schleimsäure, sondern eine isomere Verbindung dieser Säure (Zuckersäure), oder Oxalsäure. Ueberhaupt erleiden alle diese Varietäten unter dem Einfluss der verschiedenen Reagentien dieselben Metamorphosen.

Normal-Saccharigen. — $C^{12}H^{20}O^{10}$ — Ich werde folgende Varietäten dieses Körpers unterscheiden.

α) In kaltem und heissem Wasser unlösliche Varietät

(1) Peligot hat eine grosse Anzahl Analysen mit Baryum-C. angestellt, welche immer 20 bis 21 pCt. Baryt geliefert haben: meine Formel entspricht 20,3 pCt. Baryt.

oder *Cellulose.* Der Körper, welcher die Wände der Zellen und der Gefässe aller Pflanzen, von den niedrigsten Klassen der Cryptogamen an bis zu den höchsten Familien der Phanerogamen ausmacht, ist, in chemischer Hinsicht, eine und dieselbe Substanz, welcher Payen den Namen *Cellulose* gegeben hat. Es ist die von allen fremden, inkrustirenden Stoffen befreite Holzfaser.

Die Zusammensetzung und die Reaktionen dieser Cellulose sind überall dieselben; allein die Eigenschaften, welche von ihrem physischen Bau abhängen, bieten, je nach den Pflanzen, woraus man sie zieht, eine sehr grosse Verschiedenheit dar. Das einfachste Verfahren, um sie darzustellen, besteht darin, dass man sie aus alter Leinwand, aus Baumwolle oder aus Hollundermark bereitet; nachdem man diese Substanzen mit Wasser ausgezogen hat, kocht man sie mit schwacher Kalilauge, wascht sie dann von neuem und rührt sie zu einem dünnen Brei an, durch welchen man Chlorgas leitet. Man behandelt sie dann nach einander mit Essigsäure, Weingeist, Aether und kochendem Wasser und trocknet sie bei 100°.

Durch ein ähnliches Verfahren gewinnt man sie aus Hanf, Flachs, Baumwolle, Papier u. s. w.

In vielen vegetabilischen Geweben, z. B. im Holz, ist die Cellulose so von fremdartigen Stoffen durchdrungen, dass es schwer ist, sie vollkommen rein zu erhalten. Diese Substanzen, welche man im Allgemeinen unter dem Namen *inkrustirende Stoffe* bezeichnet, weichen sowohl in ihrer physischen Beschaffenheit als auch in ihren chemischen Eigenschaften sehr von einander ab. Bald sind sie stickstoffhaltig, bald harzartig, bald von anderer Natur. Ich kann hier in diese einzelnen Fragen, welche ins Gebiet der physiologischen Chemie gehören, nicht eingehen.

Die reine Cellulose ist weiss, fest, durchsichtig, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und in Oelen unlöslich, ihr spec. Gewicht ist gewöhnlich von 1,525. Ihr physischer Bau ist nach ihrem Ursprung verschieden. Im reinen Zustande bleibt sie an der Luft unverändert; so wie sie aber im Holze vor-

kommt, wo sie von stickstoffhaltigen, sehr leicht zersetzbaren Stoffen begleitet ist, zersetzt sie sich nach und nach, besonders an feuchter Luft. Sie erleidet dann eine langsame Verbrennung und verwandelt sich in einen gelben oder braunen, zerreiblichen Stoff, welcher unter dem Namen *Moder* (129) bekannt ist.

Die Cellulose wird oft schon durch kochendes Wasser zertheilt. In anderen Fällen, wenn sie sehr compact ist, bleibt sie lange unverändert und widersteht sogar der Einwirkung viel stärkerer Auflösungsmittel. Das Produkt ihrer vollständigen Zertheilung ist im Wasser auflöslich; es ist das Dextrin oder die Modification γ.

Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure greifen die Cellulose in der Kälte an und zertheilen sie ohne sie zu färben; kocht man das Produkt, nachdem man es mit Wasser verdünnt hat, so erhält man zuletzt Glucose. Dieser Versuch ist zuerst durch Braconnot angestellt worden; man darf nur Baumwolle, Leinwand oder Papier in kleine Stückchen zerschneiden und diese Stoffe mit concentrirter Schwefelsäure zerreiben, so verwandeln sie sich in eine zähe und klebrige Masse von Glucose. Man verdünnt sie mit Wasser und kocht das Produkt, welches sich nach und nach in Glucose verwandelt. In dieser Reaktion bildet sich eine gepaarte, sehr veränderliche Säure, welche ich weiter unten beschreiben werde. (G. Sulfolignat).

Erwärmt man Leinwand mit mässig verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, so verwandelt sie sich zuerst in eine Art Kleister, welcher sich im Wasser kaum auflöst, und ebenfalls $C^{12}H^{20}O^{10}$ (Payen, Hofmann, Braconnot) enthält; es ist also die Modification β, mit dem Unterschiede, dass sie nicht die pseudoorganischen Körner darbietet, welche den durch die Vegetation gebildeten Amylon charakterisiren.

Aetzkali oder Natron weichen die Cellulose zuerst auf und zertheilen sie nur äusserst langsam; ist sie sehr compakt, wie in unseren gewobenen Zeugen, so wird sie nur oberflächlich angegriffen. Erwärmt man in einem verschlossenen Ge-

fässe gleiche Th. Kali und Cellulose, welche man mit Wasser angefeuchtet hat, so entbindet sich Wasserstoffgas und es destillirt Holzgeist über (198 Peligot).

$$C^{12}H^{20}O^{10} + 12(KH)O = 2[CH^4O + C(HK)O^2 + C^2(H^3K)O^2 + 2CO^2,K^2O] + 16H.$$

Das Kali verbindet sich mit Ameisensäure, mit Essigsäure und mit Kohlensäure. Geschmolzenes Kalihydrat verwandelt die Cellulose in Oxalat, wie die anderen Modificationen des normal-S. Sehr concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte auf sie ein und bildet zuerst Dextrin, dann Nitro-S., welches durch Wasser gefällt wird.

Durch verlängerte Einwirkung von Chlor in Gegenwart des Wassers erleidet die Cellulose eine wahre Verbrennung unter Entwicklung von kohlensaurem Gas. Die Bleichsalze zersetzen sie auf dieselbe Weise.

Im compakten Zustande färbt die Cellulose die wässrige Lösung von Jod nicht. Die Fasern gewisser Cryptogamen werden durch Jod violett gefärbt.

β) *Amylon*, im heissen Wasser löslich, im kalten unlöslich.

Das Amylon oder die Stärke besitzt genau dieselben chemischen Eigenschaften wie die Cellulose. Zerreibt man Kartoffeln und leitet auf den Brei, den man in ein Sieb bringt, einen dünnen Wasserstrahl, so setzt sich aus dem durchlaufenden Wasser ein weisses Pulver ab, welches bald eine gewisse Consistenz gewinnt und leicht vom Wasser zu trennen ist. Bei einer nähern Untersuchung ergibt sich, dass die kleinen Körner, welche diesen Satz ausmachen, aus concentrischen Lagen einer halborganisirten Materie bestehen, welche von einer kleinen Menge einer wachsartigen oder fetten Substanz umhüllt sind (nach Jacquelain auch von einem stickstoffhaltigen Körper), wovon es nicht leicht ist sie vollständig zu befreien; erwägt man ferner, dass diese Lagen auf der Oberfläche compakter sind als in der Mitte, so begreift man leicht, warum die Körner von kaltem Wasser nicht angegriffen werden.

In heissem Wasser hingegen zertheilen sie sich, schwel-

len bedeutend auf und es bildet sich eine gallertartige Masse, welche unter dem Namen Kleister bekannt ist.

Die Gestalt und die Grösse der Amylonkörner sind höchst wandelbar; manchmal sind sie rund, andere Male oval, bald gekrümmt, bald unregelmässig gestaltet. Die Körner der Kartoffelstärke sind grösser als die der Getreidestärke.

Die aus Kartoffeln, Getreide, Bohnen oder Linsen gewonnene Stärke bedarf einer Reinigung, bevor man sie als einen einzigen Stoff betrachten kann. Man kocht sie zuerst mit Alkohol aus, welchem man 0,001 Aetzkali zugesetzt hat, um einen fetten Stoff auszuziehen, und wascht sie zuletzt mit reinem Alkohol und mit Wasser aus.

Das Amylon ist ein sehr weisses Pulver, welches beim Zerreiben etwas knirscht, es ist geruch- und geschmacklos und verändert sich an der Luft nicht. Sein spec. Gewicht ist 1,53. Es ist in Alkohol und in Aether unlöslich.

Man kann es im luftleeren Raume bei 100° vollkommen austrocknen; bei gewöhnlicher Temperatur enthält es immer etwas Wasser (12 bis 18 pCt.), welches den Körnern mechanisch anhängt.

Erwärmt man das Amylon bei 200° so geht es, besonders im feuchten Zustande, in die Modification γ über, welche in kaltem Wasser löslich ist. Ein Decoct von keimender Gerste und alle verdünnte Säuren bewirken dieselbe Umwandlung. Bei der trockenen Destillation liefert es dieselben Produkte wie Zucker oder Glucose. Es verhält sich auch wie diese Körper in Gegenwart von Kalk oder Kali.

Stärkekleister wird an der Luft nach und nach sauer und es entwickelt sich dann durch eine blose Umsetzung der Elemente (384) Milchsäure. Kocht man ihn mit einer verdünnten Säure, und besonders mit Schwefelsäure, so verwandelt er sich zuerst in Dextrin und endlich in Glucose.

Concentrirte Schwefelsäure verkohlt die Stärke, indem sie sich erhitzt. Vermeidet man das Erhitzen des Gemisches, so erhält man eine gummiartige Substanz, welche eine gepaarte Säure enthält (man sehe das G. Sulfolignat).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Nitro-S. Bringt man das Gemisch zum Sieden, so bildet sich Oxalsäure.

Frisch gefällter phosphorsaurer Kalk wird durch Stärkekleister leicht aufgelöst.

Eine wässrige Jodlösung färbt die Auflösung von Stärke violett; diese Färbung rührt von einer mechanischen Abscheidung des Jods her, und nicht von einer eigenthümlichen Verbindung des Jods mit dem Amylon. Man kann die Flüssigkeit durch Kochen entfärben, wobei sich das Jod verflüchtigt; kocht man die Lösung nur kurze Zeit, so dass etwas Jod in der Auflösung bleibt, so kommt die blaue Färbung beim Erkalten wieder zum Vorschein. Man kann sie auch durch Alkohol, durch Kali, durch Schwefelwasserstoff und überhaupt durch alle Auflösungsmittel des Jods verschwinden machen.

γ) *Dextrin*; in kaltem Wasser lösliche Modification. Wird die vorhergehende Modification bei 200° erhitzt oder mit einer verdünnten Säure gekocht, so wird sie in kaltem Wasser löslich, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern. Die Lösung leitet das polarisirte Licht nach rechts ab; daher der Name des Produktes.

Wird das Dextrin selbst mit einer verdünnten Säure gekocht, so verwandelt es sich zuletzt ganz in Glucose.

Die Lösung des Dextrins ist vollkommen wasserhell und wird durch gehörige Concentration sirupdick. Beim Erkalten nimmt sie das Aussehen von arabischem Gummi an.

Sie unterscheidet sich jedoch von ihm durch folgende Reaktion: Vermischt man eine Lösung von Dextrin mit etwas Aetzkali und gibt tropfenweise eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu, so wird das Gemisch dunkelblau und bleibt in der Kälte vollkommen klar; erhitzt man aber die Flüssigkeit über 85°, so setzt sie einen rothen krystallinischen Niederschlag von Kupferoxydul ab. Mit arabischem Gummi erfolgt diese Reaktion nicht.

Uebrigens liefert das Dextrin durch Behandeln mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Die Lösung des Dextrins im Wasser oder in wässrigem

Alkohol fällt weder Bleizucker noch überbasisches, essigsaures Bleioxyd; allein durch Zusatz von Ammoniak erhält man Bleiverbindungen, welche ich gleich beschreiben werde. Das Dextrin besitzt übrigens alle anderen chemischen Eigenschaften der vorhergehenden Modificationen des normal-S.

δ) *Inulin.* Die Alantwurzel, die Topinambours, die Wurzelknollen der Dahlia enthalten eine Modification des normal-S., welche, wie Amylon, in kaltem Wasser unlöslich ist, und sich in kochendem Wasser löst ohne einen Kleister zu bilden. Jod färbt sie nicht blau. Uebrigens besitzt sie genau die Zusammensetzung (Payen, Mulder, Croockewit) und die chemischen Eigenschaften der beiden vorhergehenden Modificationen.

Das *Lichenin* und das *Saponin* (Trommsdorf) sind ebenfalls Modificationen des Amylons.

Der Schleim verschiedener Malvaceen und Borragineen scheint ebenfalls aus einem Agglomerat von abgerundeten Stärkekörnern zu bestehen (Schmidt).

580. *Doppeltbaryum-Saccharigen* (dextrinsaurer Baryt). — $C^{12}(H^{18}Ba^{2})O^{10}$. — Man erhält diese Verbindung (1) durch Fällen einer Dextrinlösung, durch eine Lösung von Baryt in wasserhaltigem Holzgeist. Man muss eine besondere Vorrichtung anwenden, um das Produkt vor der Kohlensäure der Luft zu bewahren (Payen).

Vierfachblei-Saccharigen (zweibasisches, dextrinsaures Bleioxyd). — $C^{12}(H^{16}Pb^{4})O^{10}$. — Um diese Verbindung (2) zu erhalten löst man reines Amylon in 120 bis 150 Mal seinem Gewicht kochenden Wassers auf und versetzt diese Lösung mit $^{1}/_{100}$ ihres Volums Ammoniak. Andererseits bereitet man eine Lösung von neutralem, essigsaurem Bleioxyd, versetzt sie mit einigen Tropfen Ammoniak und vermischt dann beide Flüs-

(1) Payen hat in diesem Körper 32 pCt. Baryt gefunden. Meine Formel erfordert 33,3. Es ist aber schwer diesen Körper vollkommen trocken zu erhalten.

(2) Payer drückt die Zusammensetzung dieses Körpers durch $C^{12}H^{18}O^{9},2Pb^{2}O$. Berechnet man aber seine Analysen nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs; so führen sie genau zu meiner Formel.

sigkeiten. Man wascht den Niederschlag beim Abschluss der Luft aus und trocknet ihn sorgfältig bei 150° im luftleeren Raume (Payen).

Mit Dextrin erhält man denselben Körper.

Doppeltblei-Saccharigen (neutrales, dextrinsaures Bleioxyd). — $C^{12}(H^{18}Pb^{2})O^{10}$. — Payen scheint diesen Körper erhalten zu haben, indem er die Bedingungen der Bereitung des vorhergehenden Körpers etwas verändert hat. Das mit Ammoniak versetzte essigsaure Bleioxyd wird nach und nach, unter beständigem Umrühren, mit einer heissen Dextrinlösung vermischt, bis der Niederschlag verweigert sich wieder aufzulösen; er wird dann gewaschen, in heissem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung in einer Retorte abgedampft. In der concentrirten und erkalteten Lösung bringt ein Ueberschuss von Ammoniak einen Niederschlag von Doppeltblei-S. hervor. Man begreift übrigens, dass unter andern Bedingungen sich Dreifachblei-Saccharigen bilden könnte.

581. *Nitro-Saccharigen* und *Doppeltnitro-Saccharigen* (Xyloïdin, Nitramidin). — $C^{12}(H^{19}X)O^{10}$ und $C^{12}(H^{18}X^{2})O^{10}$. — Behandelt man Amylon mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., so verschwindet es nach wenigen Minuten; die vollkommen klare Flüssigkeit ist gelb gefärbt und kein Gas entweicht. Vermischt man dann die Flüssigkeit mit Wasser, so fällt eine weisse körnige Masse nieder und die Flüssigkeit liefert beim Erkalten einen kaum bemerkbaren Rückstand (Braconnot). Die Reaktion ist nicht so scharf, wenn man die Flüssigkeit lange stehen lässt, bevor man sie durch Wasser fällt.

Es entweicht dann Stickoxydgas und anstatt Doppeltnitro-S. erhält man eine zerfliessliche Säure (Zuckersäure? 389); es bildet sich weder Kohlensäure noch Oxalsäure während dieser Reaktion (Pelouze).

Man erhält dasselbe Produkt mit Cellulose; ihm verdanken das Papier und die Zeuge, welche man mit Salpetersäure behandelt hat, ihre grosse Entzündbarkeit.

Nach dem Austrocknen stellt dieser Körper ein weisses Pulver dar, welches bei 180° sich entzündet und mit grosser

Lebhaftigkeit verbrennt. Er scheint übrigens aus einem Gemisch von Nitro-S. und von Doppeltnitro-S. zu bestehen; wenigstens hat Buijs Ballot beobachtet, dass schwache Kalilauge einen Theil davon auflöst, während ein anderer Theil selbst nach einem Contakt von mehreren Tagen zurückbleibt. Essigsäure fällt die Lösung in weissen Flocken (1).

Geschlecht Mucigen $R^{-4}O^{10}$.

582. Mit dem vorhergehenden Geschlecht isomer.

Ich vereinige in ein und dasselbe chemische Geschlecht die gummiartigen, schleimigen, oder zuckerartigen Stoffe, welche im trocknen Zustande die Zusammensetzung $C^{12}H^{20}O^{10}$ darbieten, sich durch Aufnahme von $2H^2O$ in Glucose umwandeln, und mit Salpetersäure Schleimsäure liefern.

Normal-Mucigen. — $C^{12}H^{20}O^{10}$. — Ich werde folgende Varietäten dieses Körpers unterscheiden.

α) *Milchzucker*, krystallisirbare Varietät. — $C^{12}H^{20}H^{10} + 2$ aq. — Dieser Körper ist in der Milch der Säugethiere aufgelöst. Um ihn daraus zu gewinnen fällt man das Caseum mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die Flüssigkeit und dampft sie zum Krystallisiren ab. Das Produkt wird durch Thierkohle entfärbt und durch mehrere Krystallisationen rein erhalten.

Der Milchzucker (*Lactin, Lactose*) krystallisirt aus seinen Lösungen in Form von Parallelepipeden, welche in drei-

(1) Wäre das Xyloïdin von Braconnot und Pelouze ein einziger Körper (Doppeltnitro-S.) so müsste es bei der Analyse geben:

Kohlenstoff . . .	34,8
Wasserstoff . .	4,3
Stickstoff . . .	6,7.

Ballot hat aber immer folgende Zahlen erhalten:

Kohlenstoff (altes Atomg.) . .	36,2—38,2
Wasserstoff . .	4,4— 5,0
Stickstoff . .	5,6— 5,7.

Diese Abweichungen erklären sich aus der Gegenwart einer gewissen Menge von Einfachnitro-S., dessen Formel erfordert:

Kohlenstoff . . .	39,0
Wasserstoff . .	5,1
Stickstoff . .	3,9.

salzsaurem Gas in eine gesättigte und kochende Lösung von Citronensäure in absolutem Alkohol erhalten (Heldt).

Dieser Aether stellt eine ölartige, gelbliche und durchsichtige Flüssigkeit dar; sein Geruch erinnert an den des Olivenöls; sein Geschmack ist bitter und höchst unangenehm. Sein spec. Gewicht ist 1,142 bei + 21°. Man kann ihn nicht ohne Veränderung destilliren; er färbt sich bei 270° und siedet bei 280°, indem er sich zersetzt. Er löst sich leicht in Alkohol und in Aether und ist im Wasser nicht ganz unlöslich; seine wässerige Lösung wird rasch sauer. Die Alkalien verwandeln ihn in Citrat und in Alkohol (Malaguti).

Salpetersäure greift ihn heftig an und liefert unter anderen Produkten Oxalsäure. Chlorgas wirkt bei 115° kaum darauf ein.

Dieser Aether zersetzt sich wahrscheinlich bei der Destillation in Aconitäther oder in Citraconäther.

Geschlecht Caramel $R^{-6}O^9$.

578. Die normal-Gattung der GG. Zucker und Glucose entbindet Wasser, wenn man sie auf 200° erwärmt und verwandelt sich in normal-C.:

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 2H^2O + C^{12}H^{18}O^9$$
$$C^{12}H^{24}O^{12} = 3H^2O + C^{12}H^{18}O^9.$$

Normal-Caramel. — $C^{12}H^{18}O^9$ (Peligot). — Um diesen Körper zu erhalten erhitzt man normal-Zucker einige Zeitlang auf 210° oder 220°, indem man sorgfältig vermeidet, diese Temperatur zu übersteigen. Der Zucker wird dann braun und wird immer dunkler, ohne dass sich ein Gas entbindet: Die entweichenden Wasserdämpfe enthalten kaum eine Spur von Essigsäure und von einer öligen Substanz. So bald das Aufblähen aufgehört hat, findet man in der Vorlage ein schwarzes Produkt, welches sich im Wasser ganz auflöst. Um es rein zu erhalten, löst man es in einer kleinen Menge Wasser

war, wie ich denke, unvollständig. Uebrigens stimmt der Wasserstoff mit den Analysen von Dumas und Malaguti.

auf und fällt es durch Alkohol. Glucose ist zur Darstellung dieses Körpers weniger vortheilhaft.

Im reinen Zustande ist dieser Körper geschmacklos; seine wässerige Lösung besitzt eine schöne dunkelbraune Farbe und ist geschmacklos wie arabischer Gummi. Er geht, mit Bierhefe vermischt, nicht in Gährung über.

Das normal-C. zeigt alle Eigenschaften einer schwachen Säure. Es fällt ammoniakhaltiges, essigsaures Bleioxyd, so wie auch Barytwasser, sehr reichlich.

Bei einer hohen Temperatur liefert es ein schwarzes, im Wasser unlösliches Produkt, in welchem der Wasserstoff noch in den Verhältnissen des Wassers enthalten ist. Bei der trockenen Destillation liefert es dieselben Produkte wie normal-Zucker.

Baryum-Caramel. — $C^{12}(H^{17}Ba)N^{9}$. — Caramel bildet mit Barytwasser einen braunen voluminösen Niederschlag, welcher sich nicht einmal in heissem Wasser auflöst. (1).

Geschlecht Saccharigen $R-^{4}O^{10}$.

579. Man hat in ein einziges chemisches Geschlecht verschiedene Stoffe $C^{12}H^{20}H^{10}$ vereinigt, welche nur durch ihre physikalischen Eigenschaften sich von einander unterscheiden und wovon einige, so zu sagen, die Hauptbestandtheile aller Pflanzen ausmachen. Unter dem Einfluss der Säuren verwandeln sich die verschiedenen Varietäten der normal-Gattung dieses Geschlechtes in normal-Glucose, indem sie die Bestandtheile von $2H^{2}O$ aufnehmen; durch Salpetersäure liefern sie keine Schleimsäure, sondern eine isomere Verbindung dieser Säure (Zuckersäure), oder Oxalsäure. Ueberhaupt erleiden alle diese Varietäten unter dem Einfluss der verschiedenen Reagentien dieselben Metamorphosen.

Normal-Saccharigen. — $C^{12}H^{20}O^{10}$ — Ich werde folgende Varietäten dieses Körpers unterscheiden.

α) In kaltem und heissem Wasser unlösliche Varietät

(1) Peligot hat eine grosse Anzahl Analysen mit Baryum-C. angestellt, welche immer 20 bis 21 pCt. Baryt geliefert haben: meine Formel entspricht 20,3 pCt. Baryt.

seitige Pyramiden auslaufen; er ist weiss, halbdurchsichtig, hart und knirscht unter den Zähnen. Die Krystalle verlieren Wasser, wenn man sie über 100° erhitzt; gegen 150° schmelzen sie vollkommen; allein die Substanz wird bei dieser Temperatur schon gelb (1).

Er löst sich in 5—6 Th. kalten und in 2 ½ Th. kochenden Wassers auf. Die Lösung schmeckt nicht sehr süss. In Alkohol und in Aether ist er unlöslich. In sauren oder alkalischen Flüssigkeiten löst er sich besser als in reinem Wasser. Seine Auflösung in Kali verhält sich mit schwefelsaurem Kupferoxyd wie die der Glucose; sie reducirt das Oxyd zu Oxydul. Andere leicht reducirbare Salze oder Metalloxyde werden ebenfalls in einen niedrigeren Oxydationsgrad übergeführt, während sich zugleich Ameisensäure bildet. Die Gegenwart des Milchzuckers in den Metalllösungen verhindert übrigens die Fällung verschiedener Oxyde durch Kali, wie es auch mit Gummi, Zucker und Glucose der Fall ist.

Zerreibt man Milchzucker mit Wasser und mit Kalk, so löst er sich unter Wärmeentwicklung auf und es bildet sich eine braune Flüssigkeit, woraus Alkohol einen bittern und dicken Schleim fällt. Dieser Schleim fällt die Metalllösungen; wahrscheinlich würde man ihn durch sorgfältiges Abkühlen farblos erhalten, wie mit Gummi, Pectin und Pflanzenschleim.

Die Lösung des Milchzuckers nimmt Bleioxyd auf und bildet mit ihm eine Verbindung, welche wahrscheinlich mit dem unter ähnlichen Umständen durch Gummi gebildeten Körper identisch ist. (Man sehe weiter unten *Doppeltblei-Mucigen*).

(1) Man nimmt gewöhnlich an, dass der krystallisirte Milchzucker C : H : O :: 1 : 2 : 1 enthält. Berzelius drückt diese Verhältnisse durch $C^{24}H^{38}O^{19}$ + 5 aq. aus; hiernach wäre der trockene Körper $C^{24}H^{38}O^{19} = C^{12}H^{19}O^{9\,1/2}$. Nach demselben Chemiker verlieren die Krystalle beim Schmelzen 11,9 pCt. Wasser, da aber die Substanz dann gelb wird, so ist es wahrscheinlich, dass dieser Verlust zu hoch ist. Meine Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ entspricht einem Verlust von 10 pCt., die des Caramels würde 15 pCt. erfordern. Man sieht, dass die Bestimmung von Berzelius die Mitte zwischen diesen Zahlen hält.

Berzelius hat zwei oder drei Bleiverbindungen untersucht, welche 87,2—63,7 und 18,1 pCt. Bleioxyd enthielten. Es waren wahrscheinlich Gemische; sie waren nicht durch Alkohol gefällt worden.

Verdünnte Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure verwandeln in der Siedhitze den Milchzucker rasch in Traubenzucker. Im concentrirten Zustande bilden diese Säuren braune oder schwarze Substanzen wie mit Gummi, Schleim, Zucker und Glucose.

Diese Umwandlung des Milchzuckers in Glucose erfolgt auch durch Einwirkung gewisser Fermente. Man weiss in der That, dass die Milch bei 35° bis 60° in die weingeistige Gährung geräth, und diese Reaktion erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass ein Theil des Milchzuckers unter dem Einfluss des in Zersetzung begriffenen Caseins in Milchsäure übergeht:

$$(C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6)$$

welche dann die Umwandlung eines andern Theils des Milchzuckers in Glucose bewirkt.

Ich habe das von Boutron und Fremy angewandte Verfahren um Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln, andern Ortes schon angeführt.

Salpetersäure verwandelt Milchzucker in der Wärme in Schleimsäure und Oxalsäure. 100 Th. Milchzucker mit 600 Th. Salpetersäure erhitzt liefern 28,62 Th. Schleimsäure (Guerin).

Die andern Metamorphosen des Milchzuckers sind noch nicht ausgemittelt, allein es ist wahrscheinlich, dass sie mit denen, welche Amylon, Zucker, Glucose, Gummi und überhaupt die Kohlenstoffhydrate liefern, identisch sind.

β) *Arabin*, unkrystallisirbare Varietät in kaltem Wasser löslich. — $C^{12}H^{20}O^{10}$ (Mulder). — Das arabische Gummi (1)

(1) Der Unterschied, welche die vielen Analysen gummi- und schleimartiger Substanzen unter einander darbieten, erklärt sich aus dem Umstande, dass diese Stoffe nicht regelmässig krystallisiren, so dass es sehr schwer hält sie ganz von gewissen organischen

und das Senegalgummi lösen sich vollständig in kaltem Wasser auf und geben eine Lösung, welche durch Concentration sirupdick wird; absoluter Alkohol fällt sie in weissen käseartigen Flocken.

Diese Flocken sind Chevreuls *Arabin*; kochender Alkohol entzieht diesem Körper Calcium-Malat, Chlorcalcium und Chlorkalium, essigsaures Kali und eine wachsartige Substanz (Chlorophyll). Alle beigemischten Stoffe werden jedoch durch Alkohol nicht entfernt, denn in der Asche (2 bis 3 pCt.) der verschiedenen Gummisorten findet man auch Kieselsäure, Eisen und phosphorsauren Kalk.

Das Arabin ist farblos, geschmacklos und durchsichtig; sein Bruch ist glasartig. Bei 200° wird es weich und lässt sich in Fäden ausziehen. Seine wässrige Lösung wird an der Luft nach und nach sauer; sie wird durch Alkohol gefällt.

Kali coagulirt diese Lösung; in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag wieder auf. Versetzt man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen von schwefelsaurem Kupferoxyd, so bildet sich ein blauer, dem Kupferoxyd ganz ähnlicher Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser auflöst; man kann die Lösung kochen ohne dass sich rothes Kupferoxydul absetzt. Diese Reaktion bezeichnet einen scharfen Unterschied zwischen Dextrin und Arabin (Trommer).

Uebrigens liefert das Arabin unter dem Einfluss der Salpetersäure Schleimsäure, welche man mit Dextrin nicht erhält. Behandelt man es mit viermal seinem Gewicht Salpetersäure, so liefert es die grösste Menge Schleimsäure (ungefähr 17 pCt.) und etwas Oxalsäure (Guérin).

Behandelt man es mit seinem doppelten Gewicht Salpetersäure, so erhält man Zuckersäure, eine mit Schleimsäure isomere Verbindung. Da die Oxalsäure selbst ein Zersetzungsprodukt der Schleimsäure und der Zuckersäure ist, so kann man die Reaktion auf folgende Art auslegen:

$$C^{12}H^{20}O^{10} + O = 2\,[C^6H^{10}O^8].$$

Salzen, z. B. von Malaten zu befreien. Die Umwandlung aller dieser Stoffe in Glucose beweist auf eine unzweideutige Weise, dass sie Kohlenstoff und die Elemente des Wassers enthalten.

Die wässrige Lösung des Arabins wird durch Chlorgas kaum angegriffen; es bildet sich Kohlensäure und Salzsäure; lässt man das Produkt ruhig stehen, nachdem man Chlorgas eine halbe Stunde lang durchgeleitet hat, so fallen weisse Flocken nieder, welche Lackmus röthen und Chlor enthalten (Guérin).

Erwärmt man eine Arabinlösung einige Stunden lang im Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sie sich in Glucose (Brugnatelli, Biot und Persoz).

Die wässrige Lösung des Arabins färbt Jod nicht.

γ) Guérin bezeichnet unter dem Namen *Bassorin* eine gummiartige Substanz, welche in kaltem und in heissem Wasser unlöslich ist und sich darin nur erweicht und ausdehnt. Man nimmt an, dass diese Substanz den Hauptbestandtheil des Saleps (Wurzelknollen gewisser Orchideen), des Bassora-Gummi's und des Traganthgummi's ausmacht.

Offenbar besteht zwischen Arabin und Bassorin blos ein Unterschied in der Agregation. Die neuen Versuche von Schmidt haben übrigens dargethan, dass das Bassorin aus Salep blos aus mehr oder weniger ausgedehnten Amylonkörnern besteht, und sich von der gewöhnlichen Stärke nicht wesentlich unterscheidet.

Das Traganthgummi selbst enthält Stärkekörner, welche man mit der Loupe und mit einer Jodlösung leicht erkennen kann.

Das Bassorin löst sich selbst durch langes Kochen mit Wasser nicht vollständig auf; die Lösung würde wahrscheinlich unter einem hohen Druck erfolgen.

δ) Was das *Cerasin* von Guérin betrifft, so ist dieser Körper ebenfalls nur eine physisch verschiedene Modification desselben chemischen Stoffes; in kaltem Wasser dehnt es sich blos aus, löst sich aber vollständig in kochendem. Es bildet den Hauptbestandtheil aller Gummiarten, welche in unserem Klima aus Kirschbäumen, Mandelbäumen, Pflaumbäumen u. s. w. ausschwitzen. Nach langem Sieden im Wasser wird es selbst in kaltem Wasser löslich und hat sich dann in die Modification α umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt noch schneller, wenn

man das Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; es bildet sich aber dann zugleich eine gewisse Menge Traubenzucker (Schmidt).

ε) Gewisse Körner, wie Leinsamen, Quittensamen u. s. w. liefern durch heisses Wasser einen dicken Schleim, welcher aus einem Gewebe von Zellen besteht, die einen löslichen Stoff einschliessen und sich im Wasser sehr ausdehnen. Digerirt man diese Gallerte bei 80° oder 100° mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich alles darin auf und man erhält Glucose. Der Schleim ist also eine halborganisirte Materie wie das Amylon; er liefert, wie die vorhergehenden Gummiarten und selbst in reichlicherer Menge, beim Verbrennen einen Rückstand von Asche.

Um den löslichen Theil des Schleimes zu erhalten schüttelt man Leinsamen mit kaltem Wasser, filtrirt und erhitzt die Lösung auf 80° oder 100° um das Albumin zu coaguliren; concentrirt sie dann und fällt sie durch Alkohol. Es bleiben dem Niederschlage Kalksalze und andere Mineralsubstanzen beigemischt.

Der Schleim des isländischen Moses, der des *Sphaerococcus Crispus Agardh* u. s. w. ist offenbar derselbe Körper.

ζ) Noch grössere Schwierigkeiten bietet die Darstellung und Reinigung des gelatinösen Stoffes dar, welchen man aus dem Saft der Aepfel, Johannisbeeren, Kirschen, Rüben, Rettige u. s. w. darstellt und welchen man durch *Pectin* oder *Pectinsäure* (aus dem Griechischen πηκτις coagulum) bezeichnet hat. Eine grosse Anzahl Chemiker haben sich mit der Analyse dieser Substanz beschäftigt, und doch ist dieser Gegenstand jetzt noch einer der dunkelsten in der ganzen Chemie. Ich habe die verschiedenen Angaben mit der grössten Sorgfalt mit einander verglichen und bin überall auf Widersprüche gestossen. Der einzige Punkt, über welchen alle Angaben übereinstimmen ist, dass das Pectin und die Pectinsäure eine geringere Menge Wasserstoff enthalten als nöthig wäre um Wasser zu bilden. Diese beiden Stoffe gehören also nicht mehr zu der Reihe derjenigen organisirenden

Pflanzenstoffe, deren Zusammensetzung durch Kohlenstoff und Wasser ausgedrückt wird.

Ich glaube nicht, dass dem also sey und zwar aus folgenden Ursachen.

Aus den neuen Versuchen von Chodnew geht hervor, dass Pectin und Pectinsäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure sich in Traubenzucker ([1]) umwandeln, wie Cellulose, Amylon und Gummi; andrerseits bilden sie Schleimsäure wenn man sie mit Salpetersäure behandelt. Die verschiedenen Gummi- und Schleimarten erleiden dieselben Metamorphosen. Ferner ist bekannt, dass Pectin und Pectinsäure immer Asche hinterlassen, manchmal in ziemlich reichlicher Menge, 8 bis 9 pCt. Erwägt man endlich, dass man kein Mittel kennt fremde Stoffe z. B. Apfelsäure oder apfelsaure Salze, welche Pectin oder Pectinsäure in den Früchten und in vielen Wurzeln begleiten, aus diesen Stoffen zu entfernen, so erklärt man sich, warum die Analysen immer weniger Wasserstoff gegeben haben als eine den andern Hydraten des Kohlenstoffs entsprechende Formel erfordern würde ([2]).

Meiner Ansicht nach ist das Pectin, so wie man es aus

(1) Diese Umwandlung, sagt Chodnew, wird von der Bildung einer kleinen Menge einer eigenthümlichen Säure begleitet, welche ein lösliches Barytsalz bildet. Man weiss, dass Amylon, Dextrin, Gummi unter ähnlichen Umständen eine gepaarte Säure bilden, deren Barytsalz ebenfalls auflöslich ist.

(2) Die Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ erfordert:

Kohlenstoff . . 44,4
Wasserstoff . . 6,17.

Ersetzt man den Wasserstoff durch Kalk, so bekommt man für die Kalksalze:

	Einfachcalcium-Salz $C^{12}(H^{19}Ca)O^{10}$	Doppeltcalcium-Salz $C^{12}(H^{18}Ca^{2})O^{10}$	Dreifachcalcium-Salz. $C^{12}(H^{17}Ca^{3})O^{10}$
Kohlenstoff	42,0	39,8	37,8
Wasserstoff	5,5	4,9	4,4.

Die Aepfelsäure enthält: Kohlenstoff 58,8 und Wasserstoff 4,4. Der apfelsaure Kalk enthält 3,2 Wasserstoff.

Der Wasserstoff variirt in den verschiedenen Analysen von Pectin und von Pectinsäure von 5,0 zu 5,8, wobei man die Asche nicht abgezogen hat; der Kohlenstoff von 42—43 pCt.

Aepfeln und Birnen ausscheidet, ein Kalksalz, wovon die durch die Chemiker analysirte Pectinsäure die Normalgattung ausmacht. Letztere Substanz enthält noch mehr oder weniger Kalksalze und wahrscheinlich Aepfelsäure.

Meine Vermuthung scheint mir um so gegründeter zu seyn, als Mulder dieselben Zahlen bei der Analyse des Pectins und des Schleims erhalten hat, während Schmidt ganz kürzlich die Identität des Schleims und des Gummis nachgewiesen hat.

Für die Darstellung der Pectinsäure gibt man folgendes Verfahren an. Man zerreibt weisse oder gelbe Rüben zu einem Brei, welchen man auspresst; der feste Rückstand wird mit reinem Wasser ausgewaschen, dann in 6 oder 8 Mal seinem Gewicht Wasser, in welchem man 0,1 Th. kohlensaures Natron oder 0,02 Th. Kali aufgelöst hat, vertheilt. Man kocht das Gemisch, filtrirt die Flüssigkeit und fällt sie mit einer Mineralsäure. Die Pectinsäure fällt dann als eine Gallerte nieder; man löst sie wieder in Ammoniak auf und filtrirt sie. Durch Fällen der Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure erhält man reinere Pectinsäure; man wascht sie noch mit reinem Wasser und mit Alkohol. Es gelingt jedoch nicht, sie vollkommen von unorganischen Substanzen zu befreien ([1]).

Frisch gefällt, ist sie gallertartig; beim Austrocknen verliert sie dieses Aussehen und wird fasrig. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, löst sich aber leicht in Alkalien ([2]).

Wenn ein Unterschied zwischen Gummi und Pectinsäure stattfindet, so beruht er blos auf äussern Eigenschaften, entweder auf einem besondern Agregationszustand oder auf der Gegenwart von Membranen oder Zellen, wie bei dem Pflanzenschleim. Chodnew hat übrigens dargethan, dass die aus Rüben dargestellte Pectinsäure ein zellenartiges Aussehen hat und nach Poumarède wäre das Pectin, welches man aus Wur-

(1) Die durch Chodnew analysirte Pectinsäure lieferte noch ½ pCt. Asche; sie gab bei der Analyse 42.4 Kohlenstoff und 5,3 Wasserstoff.

(2) Das Pectin verdankt also seine Löslichkeit dem Kalk.

zeln und fleischigen Früchten darstellt, nichts anderes als die Zellensubstanz selbst.

Die Lösung der Pectinsäure in Alkalien verhält sich mit gewissen Metalllösungen gerade so wie die Lösung des Arabins in Kali. Sie fällt aus diesen Lösungen durchsichtige Gallerten, welche, je nach der Farbe des Fällungsmittels, farblos oder gefärbt sind.

Fremy hat unter dem Namen Metapectinsäure das Produkt bezeichnet, welches sich beim Sieden der Lösung der Pectinsäure in Kali bildet. Dieser Körper ist nach diesem Chemiker mit Pectinsäure isomer, vermag aber keine Gallerte zu bilden. Chodnew konnte beim Wiederholen dieser Versuche diese isomere Verbindung nicht erhalten. Uebrigens ergibt sich aus den Versuchen von Vauquelin, dass concentrirtes Kali die Pectinsäure zuletzt in Oxalsäure verwandelt.

Ich bemerke hier, dass die *pectinige* Säure und die *Ueberpectinsäure* von Chodnew nur mehr oder weniger unreine Pectinsäure zu seyn scheinen.

Was das *Apiin* betrifft, eine durch Braconnot aus Petersilie dargestellte gelatinöse Materie, so ist es ebenfalls Pectin oder Pectinsäure, deren Eigenschaften durch die Gegenwart fremder Stoffe sich verändert haben.

583. Ich werde hier einiges über die Metall-M. anführen, worunter einige unter dem Namen pectinsaure Salze bekannt sind; es ist zu bemerken, dass es sehr schwer ist, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Ammoniak-Mucigen (pectinsaures Ammoniak). — Man erhält es in Form einer Gallerte durch Auflösen von Pectinsäure in Ammoniak und Fällen durch Alkohol.

Kalium-Mucigen (pectinsaures Kali). — Man erhält es in Form einer Gallerte, durch Auflösen von Pectinsäure in einem geringen Ueberschuss von Kali und Fällen durch Alkohol. Nach dem Waschen mit Alkohol und dem Austrocknen bei 120^0 ist dieses Salz faserig. Es löst sich wieder im Wasser auf und liefert eine neutrale Lösung (Chodnew).

Vermischt man eine concentrirte Gummilösung mit Aetz-

kali, so bildet sich eine gelatinöse Masse, welche sich in einem Ueberschuss von Alkali auflöst und vollständig durch Alkohol gefällt wird (Berzelius).

Natrium-Mucigen (pectinsaures Natron). — Farblose Gallerte, welche man wie das Kalium-Salz erhält.

Baryum-Mucigen (pectinsaurer Baryt). — Durchsichtige Gallerte, welche man durch doppelten Austausch mit Chlorcalcium und pectinsaurem Ammoniak erhält.

Chodnew hat gefunden, dass die vorhergehenden Salze bei 120°—150° Wasser verlieren; zugleich aber verbreiten sie einen Geruch nach Caramel und werden gelb.

Calcium-Mucigen (Pectin). — $C^{10}(H^{19}Ca)O^{10} + x$ aq.? — Erhitzt man den Saft der fleischigen Früchte (Aepfel, Birnen) bis zum Kochen, filtrirt und versetzt ihn dann mit Alkohol, so erhält man einen Niederschlag von Pectin. Manchmal erfolgt die Fällung nicht.

Um das Produkt reiner zu erhalten löst man es im Wasser auf und fällt es wieder durch Alkohol ([1]). Jedoch ist es unmöglich, das Pectin chemisch rein zu erhalten, wenn man auch diese Operationen mehrere Male wiederholt. Drückt man es in der Hand aus, so verliert es nach und nach sein gallertartiges Aussehen und wird undurchsichtig und faserig. Trocknet man es bei 115° aus, so lässt es sich zerreiben und löst sich wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf. Diese Lösung reagirt neutral.

Sie fällt weder Chlorbaryum noch Chlorcalcium, selbst nicht durch Zusatz von Ammoniak, mit neutralem oder überbasischem essigsaurem Bleioxyd gibt sie einen gelatinösen Niederschlag. Schwefelsaures Kupferoxyd verhält sich auf dieselbe Weise.

(1) Wäre das Pectin trocknes und vollkommen reines Calcium-M., so müsste es 8,1 pCt. Kalk enthalten. Die Formel, die ich vorschlage erfordert Kohlenstoff 42,0, Wasserstoff 5,5. Das nach obigem Verfahren dargestellte Pectin hinterlässt nach Chodnew 6,76 und 8,5 pCt. Asche, welche, ausser Kalk, eine Spur von Eisen, ferner Phosphat, Chlorür und Sulfat, wie die Asche des Gummis und des Pflanzenschleims enthält; bei der Verbrennung gab es 42,0 Kohlenstoff und 5,2 Wasserstoff.

Ein Ueberschuss von Kali oder von Kalkwasser fällt eine durchsichtige Gallerte daraus (Chodnew).

Wendet man bei der Darstellung des Pectins eine Säure an, so entzieht man ihm mehr oder weniger Kalk und andere beigemischte Mineralsubstanzen, und verwandelt es nach und nach in Pectinsäure ([1]).

Fällt man eine Lösung von Pectinsäure in Ammoniak, durch Chlorcalcium, so erhält man eine farblose Gallerte, welche mehr Calcium enthält, als das natürliche Pectin und Doppeltcalcium-M. zu seyn scheint.

Die schleimige Verbindung, welche Alkohol aus einer Lösung von Milchzucker in Kalkwasser fällt, besitzt wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung.

Doppeltblei-Mucigen. — $C^{12}(H^{18}Pb^{2})O^{10}$. — Vermischt man eine Lösung von Gummi mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, oder von basisch salpetersaurem Bleioxyd, oder giesst man salpetersaures Bleioxyd in eine mit Ammoniak versetzte Gummilösung, so entsteht ein käseartiger Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss von Gummi auflöst. Um diese Verbindung rein zu erhalten, dampft man die Lösung ab, und zieht den Ueberschuss des Bleisalzes durch Alkohol aus. Das so erhaltene Doppeltblei-M. ([2]) ist vollkommen neutral, im Wasser löslich, im Alkohol unlöslich; es wird schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt (Freidank).

Man hat ähnliche Verbindungen mit Pectinsäure dargestellt, allein es ist unmöglich sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

(1) So oft Chodnew zur Darstellung des Pectins Salzsäure anwendete, erhielt er ein Produkt, welches weniger Asche hinterliess (eine Probe hat 2,13 pCt. Asche geliefert, eine andere 1,59 pCt.); wenn es möglich gewesen wäre, alle Mineraltheile zu entfernen, so hätte man wahrscheinlich ein Produkt von der Zusammensetzung $C^{12}H^{20}O^{10}$ erhalten.

(2) Mulder drückt die Zusammensetzung dieser Verbindung durch $C^{12}H^{20}O^{10},Pb^{2}O$ aus. Allein seine Analysen stimmen sehr gut mit meiner Formel, nach welcher dieser Körper mit Payen's dextrinsaurem Bleioxyd isomer ist.

Kupfer-Mucigen. — Es ist der blaue gelatinöse Niederschlag, welchen schwefelsaures Kupferoxyd in einer mit Kali versetzten Gummilösung hervorbringt (Frommer).

Eine ähnliche Verbindung, in grünen gelatinösen Flocken, ist mit Pectinsäure dargestellt worden (Chodnew).

Der Milchzucker, mit Kali vermischt, reducirt die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu Kupferoxydulhydrat.

Geschlecht Zucker $R^{-2}O^{11}$.

584. Die normal-Gattung dieses Geschlechtes ist noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden; man trifft sie fertig gebildet in dem Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrüben, des Zuckerahorns, der Kürbis, der Maisstengel und einer grossen Anzahl von Früchten aus den Tropenländern.

Unter dem Einfluss der verdünnten Säuren und der Fermente verwandelt sich Zucker in Glucose durch Aufnahme von H^2O.

Normal-Zucker (Rohrzucker). — $C^{12}H^{22}O^{11}$ (Gay-Lussac und Thénard). — Man gewinnt den Zucker aus dem Safte des Zuckerrohrs, welchen man durch Blut, Milch oder Kalk u. s. w. zuerst klärt und dann krystallisiren lässt. Ich kann hier auf die Einzelnheiten dieser Fabrikation nicht eingehen und werde blos das durch Peligot angegebene Verfahren zur Analyse der Runkelrüben anführen [1].

Man zerschneidet den innern, nicht markigen Theil der zu analysirenden Runkelrübe in dünne Scheiben, und wiegt 25 bis 30 Gr. davon sorgfältig ab; man trocknet sie nun in einer Porcellanschaale bis sie brüchig und zerreiblich geworden, und durch weiteres Austrocknen am Gewichte nicht mehr verliert. Am besten geschieht dieses im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Man erhält so einen weissen Rückstand, dessen Gewicht man bestimmt. Aus dieser Operation ergibt sich die Menge des Wassers und der festen Theile, welche die Runkelrübe enthält.

(1) *Recherches sur la betterave à sucre* p. 4.

Der Rückstand wird nun gepulvert und zu wiederholten Malen durch kochenden Alkohol von 0,83 spec. Gew., welcher den Zucker auflöst, ausgezogen. Der ungelöste Theil gibt durch neues Austrocknen das Gewicht des Pflanzeneiweisses und der holzigen Theile, welche die Zellen der Runkelrüben bilden.

Lässt man die alkoholische Lösung im luftleeren Raume über Kalk stehen, so concentrirt sich der Alkohol nach und nach und setzt den Zucker in kleinen, farblosen und durchsichtigen Krystallen ab; der absolute Alkohol, welcher nach einiger Zeit übrig bleibt, hält nichts mehr in Auflösung.

Enthalten die Runkelrüben Salpeter, so löst sich dieses Salz mit dem Zucker in dem kochenden Alkohol auf; und obgleich es zuerst krystallisirt, so wird es doch nöthig, um die Menge des beigemischten Salzes mit Genauigkeit zu bestimmen, den Zucker oder ein bestimmtes Gewicht der zu analysirenden Runkelrübe einzuäschern (Peligot).

Der normal-Zucker (Kandiszucker) krystallisirt in schiefen Säulen mit quadratischer Basis, oder in sechsseitigen unregelmässigen Säulen, welche in zwei Flächen auslaufen. Die Krystalle sind hart und besitzen ein spec. Gew. von 1,606. Im Dunkeln gestossen, phosphoresciren sie; sie verwittern nicht an trockener Luft und enthalten kein Krystallwasser.

Sie schmelzen bei 180^0 (Peligot) zu einer zähen farblosen Flüssigkeit und gestehen beim Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse, welche nach und nach trübe wird und wieder ein krystallinisches Gefüge annimmt. Zwischen 210^0 und 220^0 wird der Zucker braun, bläht sich auf und geht unter Verlust von $2H^2O$ in Caramel über.

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 2H^2O + C^{12}H^{18}O^9.$$

Bei einer höhern Temperatur entwickelt er entzündbare Gase, Koklensäure, Brandöle, Essigsäure und hinterlässt einen reichlichen Rückstand von Kohle.

Er löst sich in dem dritten Theil seines Gewichtes kalten Wassers auf, in allen Verhältnissen in kochendem Wasser. Er-

hitzt man seine Lösung einige Zeit lang beinahe bis zum Siedpunkt, so verliert sie die Eigenschaft zu krystallisiren (Sirup, unkrystallisirbarer Zucker). Durch sehr langes Kochen mit Wasser verwandelt man zuletzt den Zucker in Traubenzucker und in unkrystallisirbaren Zucker (Pelouze und Malaguti).

Der Rohrzucker ist in absolutem Alkohol und in Aether unlöslich; wässriger Alkohol löst ihn auf, besonders in der Wärme. Aether fällt ihn aus seinen Lösungen.

Seine wässrige Lösung leitet das polarisirte Licht nach links ab (Biot).

Destillirt man ihn mit Kalk, so zerlegt er sich in Kohlensäure, Wasser, Aceton und Metaceton (370):

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 3CO^2 + 3H^2O + C^3H^6O + C^6H^{10}O.$$

Man kann den Rohrzucker mit alkalischen Basen zerreiben, ohne dass er braun wird; er verbindet sich mit denselben, so wie auch mit andern Metalloxyden, und liefert aus demselben Geschlechte abgeleitete Verbindungen. Die Glucose hingegen wird, bei Berührung mit Alkalien mit der grössten Leichtigkeit braun. Schmilzt man Rohrzucker mit Kalihydrat, so verwandelt er sich zuletzt in Oxalat und Carbonat, unter Entwicklung von Wassertoffgas. Führt man die Reaktion nicht so weit, so erhält man auch Acetat und Metacetonat ([1]); man bedient sich einer Kalilösung, welche man in der Wärme concentrirt bis sie beim Erkalten erstarrt; gibt man Zucker in diese Lösung, so wird die Masse braun, indem sie viel Wasserstoffgas entbindet, und man bemerkt einen sehr deutlichen Geruch nach Caramel, welcher nach und nach verschwindet und durch einen aromatischen Geruch ersetzt wird. Nach beendeter Reaktion behandelt man die Masse mit concentrirter Schwefelsäure; es entwickelt sich Essigsäure $C^2H^4O^2$ und eine mit dieser homologe Verbindung, Metacetonsäure $C^3H^6O^2$, Es wäre sogar möglich, dass sich, je nach den Umständen, eine andere homologe Verbindung, entweder Buttersäure $C^4H^8O^2$ oder Valeriansäure $C^5H^{10}O^2$ bildete.

(1) Man sehe die Zusätze am Ende des Bandes.

Kocht man eine Lösung von Zucker lange beim Abschluss der Luft mit einer kleinen Menge Kali, so sättigt sich dieses nach und nach und es bildet sich Sacchulmat; wird der Versuch an der Luft gemacht, so erhält man auch Formiat (Malaguti).

Behandelt man eine Lösung von Rohrzucker in der Kälte durch verdünnte Schwefelsäure, und lässt das Gemisch ruhig stehen, so verwandelt sich der Zucker nach und nach in Glucose:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^{12}H^{24}O^{12}.$$

Lässt man zu gleicher Zeit die Hitze einwirken, so bildet sich ein schwarzer Körper (Humussäure), der die Zusammensetzung der trocknen Glucose besitzt. Alle Säuren wirken auf dieselbe Weise; nur muss man mehr oder weniger davon anwenden, je nach ihrer Stärke und Concentration. Wenn die Luft Zutritt hat, so bildet sich zu gleicher Zeit eine gewisse Menge Ameisensäure (Malaguti).

Befeuchtet man Rohrzucker mit concentrirter Schwefelsäure so erhitzt er sich bedeutend und entwickelt schwefligsaures Gas und Ameisensäure. Er verwandelt sich zuletzt in einen schwarzen Brei, welcher Humussäure enthält. Verhindert man das Erhitzen des Gemisches, so kann man eine gepaarte Säure erhalten. Concentrirte Salzsäure greift den Rohrzucker in der Hitze ebenfalls an und bildet einen schwarzen und dicken Teig.

Durch Destillation mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd liefert der Rohrzucker Ameisensäure und hinterlässt eine braune verkohlte Masse.

Auf viele Metalllösungen übt der Rohrzucker, besonders in Gegenwart der Alkalien, eine reducirende Wirkung aus. Erhitzt man ihn mit salpetersaurem Silberoxyd, so liefert er ein schwarzes Pulver; die Lösungen von Quecksilberchlorid und von Kupferchlorid werden in Chlorür reducirt. Goldchlorid scheidet Gold aus; eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali entfärbt sich und fällt gewässertes Chromoxydhydrat; Eisen-

oxydhydrat nimmt eine dunkelbraune Farbe an, wenn man es lange genug mit Zuckerlösung kocht u. s. w. Der Zucker verwandelt sich unter diesen Umständen in einen braunen Stoff, während sich zugleich Ameisensäure bildet.

Vermischt man Zuckerwasser mit etwas Aetzkali, und versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Kupfervitriol, so wird das Gemisch dunkelblau und bleibt in der Kälte klar. Ist das Kali im Ueberschuss vorhanden, so kann man selbst die Lösung kochen, ohne dass Kupferoxydul niederfällt; die Fällung erfolgt jedoch nach lange fortgesetztem Sieden. Traubenzucker reducirt, wie man weiss, das schwefelsaure Kupferoxyd schon bei der Kälte (Trommer).

Ein Gemisch von Zuckerwasser und von Kali reducirt auch den blauen Indig.

Trocknes Chlorgas greift den normal-Z. nicht an (Liebig); leitet man das Gas durch Zuckerwasser, so erfolgt die Reaktion nur äusserst langsam; es bildet sich Salzsäure, ein brauner Stoff, Kohlensäure und eine organische unkrystallisirbare Säure, welche noch nicht untersucht worden ist.

Digerirt man Zucker mit Salpetersäure von 1,30 bei einer Temperatur von 50°, so verwandelt er sich vollständig in Zuckersäure (Heintz):

$$C^{12}H^{22}O^{11} + O^6 = 2[C^6H^{10}O^8] + H^2O.$$

In der Siedhitze erhält man beinahe nichts als Oxalsäure.

Man nimmt gewöhnlich an, dass der Zucker sich unter dem Einfluss der Bierhefe in Alkohol und in Kohlensäure zerlegt. Es geht aber aus den Versuchen von H. Rose hervor, dass sich der Zucker zuerst in Glucose verwandelt. Löst man gleiche Mengen Zucker und Glucose in derselben Quantität destillirten Wassers auf, und versetzt jede Lösung mit gleichviel Bierhefe, so bemerkt man, dass der Traubenzucker schon bei der gewöhnlichen Temperatur des Sommers (20° C.) in Gährung geräth, während die Lösung des Zuckers Monate lang, selbst bei 30° oder 40° unverändert bleibt. Will man die Gährung dieser letztern Lösung beschleunigen, so muss man

sieben oder acht Mal mehr Bierhefe zusetzen, welche dann den Zucker in Glucose verwandelt, wie man mit einer Lösung schwefelsauren Kupferoxyd sich überzeugen kann.

Alle Gährungen, welche man dem Zucker zugeschrieben hat, gehören also dem Traubenzucker an.

585. Weiter oben haben wir gesehen, dass der Zucker sich mit den Metalloxyden verbindet; diese Verbindungen werden unter dem Namen *Saccharate* bezeichnet.

Kalium-Zucker. — $C^{12}(H^{21}K)O^{11}$. — Vermischt man eine concentrirte Kalilösung mit einer alkoholischen Lösung von normal-Zucker, so entsteht ein halbflüssiger Niederschlag, welcher mehr Consistenz gewinnt, wenn man ihn mit neuen Quantitäten Alkohol zerreibt. Die Verbindung (1) zerstört sich schon zum Theil durch die Kohlensäure der Luft; sie ist im Wasser sehr löslich und löst sich kaum im Alkohol; sehr leicht hingegen in einer weingeistigen Lösung von normal-Z. Bei 110° zersetzt sie sich schon indem sie braun wird.

Natrium-Zucker. — $C^{12}(H^{21}Na)O^{11}$. — Diese Verbindung ist eben so schwer zu reinigen als die vorhergehende und ist ihr vollkommen ähnlich (2).

Baryum-Zucker. — $C^{12}(H^{21}Ba)O^{11}$. — Brendecke scheint diesen Körper durch Zusatz von Alkohol zu einer Lösung von Zucker in Barytwasser erhalten zu haben. Der Niederschlag enthielt 18,5 Baryt, meine Formel erfordert 18,6.

Doppeltbaryum-Zucker. — $C^{12}(H^{20}Ba^2)O^{11}$ (Stein). — Man erhält ihn direkt durch Zusatz von Barytwasser zu einer Lösung von normal-Z. (3) Kocht man das mit Wasser verdünnte Gemisch dieser beiden Flüssigkeiten, so entstehen bald in der war-

(1) Brendecke hat einen Kalium-Z. analysirt und 12,6 pCt. Kali darin gefunden; dieses Resultat entspricht meiner Formel.

(2) Brendecke hat darin gefunden 8,2 pCt. Natron und Soubeiran 7,4. Meine Formel entspricht 8,5 pCt. für das trockne Salz und 8,1 pCt. wenn man 1 Aeq. Krystallwasser darin annimmt.

(3) Peligot und Soubeiran schreiben dem Doppeltbaryum-Z. die Formel $C^{12}H^{22}O^{11},Ba^2O$ zu; ich ziehe aber die Analysen von Stein vor, welche mehr Kohlenstoff gegeben haben und zu einer Formel führen, die mit den bekannten Thatsachen besser im Einklang steht.

men Flüssigkeit kleine warzenförmige Krystalle, welche sich an die Wände des Gefässes anhängen.

Ist die Lösung concentrirter, wendet man z. B. 1 Th. Aetzbaryt, in 3 Th. Wasser gelöst, auf 2 Th Zucker und 4 Th. Wasser an, so gesteht das Gemisch bald zu einem krystallinischen Brei, dessen Consistenz durch die Erhöhung der Temperatur noch zunimmt (Peligot).

Der Doppeltbaryum-Z. stellt glänzende Schuppen dar, welche das Aussehen der krystallisirten Boraxsäure darbieten. Er ist in kaltem Wasser schwer löslich; sein Geschmack ist ätzend; er färbt geröthetes Lackmuspapier wieder blau, wie Baryt selbst; Säuren zersetzen ihn leicht unter Bildung von normal-Z. Die Kohlensäure selbst bewirkt diese Zersetzung sehr rasch, so dass man diesen Körper immer mit frisch gekochtem Wasser waschen, und beim Abschluss der Luft trocknen muss.

In der Hitze verliert er kein Wasser und bietet nach dem Austrocknen im luftleeren Raume genau dieselbe Zusammensetzung dar wie bei 220°. Er ist in Holzgeist unlöslich.

Doppeltcalcium-Zucker. — $C^{12}(H^{20}Ca^{2})O^{11} + aq.?$ — Diese Verbindung (1) erhält man viel schwerer als Dreifach-calcium-Z. Man vermischt eine ziemlich dünne Kalkmilch mit einer Lösung von normal-Zucker (2 Th. Kalk auf 13 Th. Zucker) die man im Ueberschuss anwendet; die Flüssigkeit wird dann filtrirt und durch Alkohol gefällt; hat man zuviel normal-Zucker angewandt, so bleibt alles in Auflösung (Soubeiran). Man kann auch die Kalkmilch mit einer concentrirten Lösung von normal-Zucker vermischen, bis aller Kalk aufgelöst ist und die filtrirte Flüssigkeit durch Alkohol von 85° fällen (Brendecke).

Der Luft dargeboten, setzt die Lösung des Doppeltcalcium-Z. regelmässige, spitze Rhomboëder von gewässertem kohlensaurem Kalk ab (Pelouze).

(1) Soubeiran drückt seine Zusammensetzung durch $2[C^{12}H^{22}O^{11}] + 2Ca^{2}O$ aus. Er gibt nicht an ob das Salz über 100° Wasser verliert. Uebrigens erhält man Doppeltcalcium-Z. und Dreifach-calcium-Z. nicht krystallisirt.

Es ist ein farbloses, durchsichtiges, harzförmiges Produkt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in reichlicher Menge im Wasser auf. Erhitzt man die klare Lösung so coagulirt sie sich wie Eiweiss; beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder klar (Peligot).

Dreifachcalcium-Zucker. — $C^{12}(H^{19}Ca^{3})O^{11} + 2$ aq.? — Man erhält dieses Salz durch Vermischen von normal-Z. mit überschüssiger Kalkmilch, Filtriren und Fällen durch Alkohol. Es ist weiss, unkrystallisirbar. Wird die Lösung in dünnen Schichten abgedampft, so erhält man eine bruchige Masse, dem arabischen Gummi ähnlich. Es ist in kaltem Wasser sehr löslich, erwärmt man die Lösung so trübt sie sich, indem das aufgelöste Salz niederfällt; es ist in absolutem Alkohol unlöslich, in wässerigem, zuckerhaltigem Alkohol löslich (Soubeiran).

Kupfercalcium-Zucker. — Normal-Zucker und alkalische Zuckerverbindungen lösen für sich die Metalloxyde nicht auf; weder normal-Zucker noch Calcium-Zucker löst Kupferoxydhydrat auf; bringt man aber dieses Oxyd in ein Gemisch von Zucker und von Doppelt- oder Dreifachcalcium-Zucker, so löst es sich mit der grössten Leichtigkeit auf; die erhaltene Flüssigkeit ist alkalisch und zeigt eine reiche violettblaue Färbung. Beim Austrocknen im luftleeren Raume gibt sie ein blaues, nicht krystallisirbares Salz. Dieselbe Flüssigkeit zersetzt sich bei freiwilligem Abdampfen, indem sie nach und nach gelbes Kupferoxydulhydrat absetzt (Peligot).

Diese Bildung von Kupfercalcium-Z. erklärt bis auf einen gewissen Grad warum Kupfer-, Eisenlösungen u. s. w. nicht mehr durch Alkalien gefällt werden, wenn man sie mit einer gehörigen Menge Zuckerlösung vermischt hat.

Vierfachblei-Zucker. — $C^{12}H^{18}Pb^{4})O^{11}$ (Peligot, Soubeiran). — Man erhält diese, durch Berzelius entdeckte Verbindung leicht durch normal-Z und ammoniakalisches, essigsaures Bleioxyd. Durch Vermischen der Lösungen dieser beiden Körper erhält man einen gelatinösen Niederschlag, welchen man mit kaltem Wasser abwascht und dann in kochendem Wasser auflöst. — Lässt man diese neue Lösung einige Tage lang

in einer gut verschlossenen Flasche stehen, so fällt der Vierfachblei-Z. nach und nach in weissen, warzenförmigen Krystallen nieder. Das Produkt muss vor der Kohlensäure der Luft verwahrt werden. Man kann diese Verbindung bis 200° erwärmen, ohne dass sie sich verändert (Peligot). Man erhält dieselbe Verbindung durch Vermischen der Lösungen von Doppelt- oder Dreifachcalcium-Z. mit neutralem essigsaurem Bleioxyd (Soubeiran).

Chlornatrium-Zucker (Verbindung von Zucker und von Kochsalz). — $C^{12}H^{22}O^{11},NaCl$. — Um diesen Körper [1] zu erhalten löst man 1 Th. Chlornatrium und 4 Th. Zucker zusammen auf, concentrirt die Lösung zur Sirupconsistenz und lässt sie in trockener Luft freiwillig verdunsten. Die ersten Krystalle, die sich absetzen, sind ihrer Form und ihrem Geschmack nach Kandiszucker; zuletzt bilden sich Krystalle mit scharfen Kanten, welche Chlornatrium-Z. sind; in feuchter Luft zerfliessen sie. Ihr Geschmack ist zugleich süss und salzig (Peligot).

Geschlecht Glucose RO^{12}.

586. Die Normalgattung dieses G. findet sich fertig gebildet im Honig, in den Weintrauben, und im Allgemeinen in allen Früchten, welche zugleich süss und sauer sind. Man trifft sie auch in bedeutender Menge im Harne der Kranken an, welche an der zuckrigen Harnruhr (*Diabetes mellitus*) leiden. Künstlich erhält man sie durch Einwirkung von wässrigen Säuren oder gewisser Fermente auf Zucker, Amylon, Cellulose, Salicin, Phlorizin, Amygdalin u. s. w.

Folgende Gleichungen erklären diese Reaktionen:

(1) Peligot drückt seine Zusammensetzung durch $C^{24}H^{42}O^{21}, 2NaCl = C^{12}H^{21}O^{10}\,{}^{1}/_{2}NaCl$ aus. Meine Formel erfordert: Kohlenstoff 36,0, Wasserstoff 5,5, Kochsalz 14,5. Die Analysen von Peligot stimmen vollkommen mit meiner Formel, für den Wasserstoff (5,8—5,6) und das Kochsalz (14,5—14,8). Der Kohlenstoff ist etwas höher (36,8) als die Berechnung erfordert. Vielleicht war der Körper durch Austrocknen bei einer zu hohen Temperatur etwas zersetzt worden.

Durch Amylon, Cellulose und Zucker:

$$C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O = C^{12}H^{24}O^{12}$$

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^{12}H^{24}O^{12}.$$

Durch Amygdalin:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^7H^6O + CHN.$$

Durch Phlorizin:

$$C^{24}H^{28}O^{12} + 4H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{12}H^{12}O^4 \text{ (Phloretin)}.$$

Durch Salicin:

$$C^{26}H^{36}O^{14} + H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{14}H^{14}O^3 \text{ (Saliretin.)}$$

$$C^{26}H^{36}O^{14} + 2H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + 2C^7H^8O^2 \text{ (Saligenin)}.$$

Normal-Glucose (Traubenzucker, Krümelzucker, Harnzucker, Stärkezucker, Holzzucker). — $C^{12}H^{24}O^{12} + 2$ aq. — Man kann ihn vermittelst Alkohol aus Honig ziehen, worin er mit einem anderen unkrystallisirbaren Zucker vorkommt. In der Kälte löst der Alkohol diesen Sirup auf und hinterlässt den grössten Theil der normal-G. als krystallinische Körner. Man kann dasselbe Verfahren zur Darstellung dieses Körpers aus trocknen Weintrauben anwenden.

Um es aus dem Harne der Diabetkranken darzustellen, wird derselbe zum Krystallisiren abgedampft; die Krystalle werden mit kaltem Alkohol abgewaschen, im Wasser aufgelöst und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt.

Die Umwandlung der Stärke in G. wird im Grossen in Fabriken vorgenommen. Das Verfahren besteht darin, dass man die Stärke durch Wasser behandelt, welches man mit Schwefelsäure angesäuert hat. Die Flüssigkeit wird vermittelst durchgeleiteter Wasserdämpfe beständig auf 100—104° erhitzt. Die Stärke verwandelt sich zuerst in einen gummiartigen Stoff, das Dextrin, und nach einigen Stunden ist seine Umwandlung in G. vollendet. Der Ueberschuss von Schwefelsäure wird dann mit Kreide gesättigt und die filtrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren abgedampft.

Wahrscheinlicher Weise wirkt Schwefelsäure bei dieser Reaktion auf eine ähnliche Weise wie bei der Aetherification des Weingeistes. Die erste Wirkung besteht darin, dass sich mit Stärke eine gepaarte Verbindung bildet (Guerin, de Saussure). Wenigstens ist gewiss, dass eine solche Ver-

bindung entsteht, wenn man Amylon, Holzfaser oder Gummi mit concentrirter Schwefelsäure und das Produkt durch Kreide oder kohlensauren Baryt behandelt.

Durch Einwirkung der Hitze wird die gepaarte Verbindung zerstört, die Schwefelsäure wird wieder frei und das Amylon nimmt im Augenblick, wo es aus der Verbindung austritt, die Bestandtheile von 2 Aeq. Wasser auf, und verwandelt sich in normal-G. Man kennt übrigens viele Substanzen, welche sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure auf dieselbe Weise verhalten.

Ist diese Erklärung der Umwandlung der Stärke in Zucker richtig, so lässt sie sich auch auf Rohrzucker, Holzfaser und Lactin, die unter gleichen Umständen dieselbe Umwandlung erleiden, anwenden.

Ich habe vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass, wenn man Thierleim mit verdünnter Schwefelsäure kocht, schwefelsaures Ammoniak in bedeutender Menge entsteht, während sich zu gleicher Zeit auch ein zuckerartiger Stoff bildet, welcher wahrscheinlich G. ist; denn bei Berührung mit einem Fermente zerlegt er sich in Alkohol und in Kohlensäure.

Es bleibt mir noch einiges hinzuzufügen über die Umwandlung der Stärke in Glucose durch ein eigenthümliches, eiweissartiges Ferment, welches in dem Malz und in andern keimenden Getreidearten enthalten ist. Dieser Stoff ist durch Payen und Persoz *Diastase* (1) genannt worden; sein Vermögen, die Stärke in Zucker zu verwandeln übertrifft bei weitem das der Schwefelsäure, denn 1 Th. Diastase reicht hin, um ein Gemisch von 2000 Th. Stärke mit Wasser in der Wärme vollkommen flüssig zu machen, d. h. in G. und in Dextrin umzuwandeln.

(1) Das Diastas ist kein genau bestimmter Stoff. Es ist eine stickstoffhaltige Substanz, wie Albumin oder Casein, welche in einem Zustande von Zersetzung begriffen ist. Um es zu erhalten zerreibt man keimende Gerste mit ihrem Gewichte Wasser, drückt die Flüssigkeit aus und fällt sie durch Alkohol: die Masse wird im Wasser aufgelöst, filtrirt und wieder gefällt und diese Operationen so oft wiederholt, bis sie sich vollständig im Wasser auflöst. Man trocknet das Produkt bei 40° oder 50°.

Um die Glucose durch diesen Körper darzustellen wird die Stärke mit einem Extrakt von gekeimter Gerste übergossen und das Gemisch bei 70 oder 75^0 stehen gelassen. Nach und nach wird es vollkommen flüssig, was schon nach einigen Stunden erfolgt, wenn man genug Gerste angewandt hat. Die Operation ist vollendet so bald sich die Flüssigkeit durch Jod nicht mehr verändert und durch Bleizucker und Alkohol nicht mehr gefällt wird.

Der Traubenzucker besitzt folgende Eigenschaften. Er krystallisirt langsam aus mässig concentrirten Lösungen in halbkugelförmigen Warzen oder in blumenkohlartigen, unbestimmbaren Krystallen. Im Grossen erhält man bisweilen aus alkoholischen Lösungen quadratische Tafeln oder Würfel (de Saussure, Mollerat).

Er löst sich im Wasser viel weniger leicht als Rohrzucker, 1 Th. Zucker in $1\frac{1}{3}$ Th. Wasser; in kochendem Wasser löst er sich in allen Verhältnissen auf und liefert einen Sirup, welcher wohl süss schmeckt, aber nicht so dickflüssig ist, wie der des Rohrzuckers. Im pulverförmigen Zustande besitzt er einen etwas stechenden und mehligen Geschmack, welcher erst süss wird, wenn der Zucker sich auflöst. Um gleichen Mengen Wasser denselben Grad von Süssigkeit zu ertheilen, wird zwei und ein halbes Mal mehr Traubenzucker erfordert als Rohrzucker (Dumas).

Auch in Alkohol ist er weniger leicht löslich als der Rohrzucker; eine kochend gesättigte Lösung setzt beim Erkalten unregelmässige Krystalle ab, welche den Weingeist hartnäckig zurückhalten.

Man hat neuerdings versucht, die GG. Zucker und G. in mehrere Gattungen einzutheilen, indem man sich ausschliesslich auf einige optische Eigenschaften gestützt hat, welche, je nach der Bereitungsweise dieser Körper, kleine Abweichungen darbieten. Biot hat in der That bemerkt, dass einige Verschiedenheit im Rotationsvermögen der Normal-G. herrscht, je nachdem man diesen Körper aus Früchten gewinnt oder ihn durch Amylon und Schwefelsäure darstellt. So gegründet auch die-

ser Unterschied in physikalischer Hinsicht seyn mag, so kann man ihn doch in einer ganz chemischen Klassifikation nicht in Betracht ziehen; übrigens existiren eine Menge Körper, welche in ihren physikalischen Eigenschaften noch grössere Abweichungen zeigen (Kohle, Diamant, künstlicher und natürlicher Zinnober), ohne dass sich die Chemiker bewogen gefühlt haben eine jede dieser Modificationen als einen besondern Körper aufzustellen.

Die normal-G. schmilzt im Wasserbade, d. h. bei 100° oder noch etwas unter dieser Temperatur unter Verlust von 9pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser. Im geschmolzenen Zustande stellt dieser Körper eine durchsichtige Masse dar, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht und von neuem in eine körnig-krystallinische Masse sich umwandelt. Erhitzt man ihn bei 140° so verliert er 3 Aeq. Wasser und verwandelt sich dann in Caramel:

$$C^{12}H^{24}O^{12} = 3H^2O + C^{12}H^{18}O^9.$$

Durch stärkeres Erhitzen liefert er dieselben Zersetzungsprodukte wie der Rohrzucker.

Er verbindet sich mit Salzbasen, wie dieser letztere Körper, allein die Verbindungen sind weniger beständig und zersetzen sich leichter. Behandelt man normal-G. mit Kali und erwärmt das Gemenge bis 60 oder 70° so wird die Lösung braun und verbreitet einen Geruch nach verbranntem Zucker; es bilden sich unter diesen Umständen eine oder zwei eigenthümliche Säuren, welche einer neuen Untersuchung bedürfen.

Der Traubenzucker reducirt gewisse Metalloxyde mit viel grösserer Leichtigkeit als der Rohrzucker. Versetzt man eine Lösung von normal-G. mit etwas Aetzkali und tropft dann eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinein, so entsteht eine dunkle Färbung und nach einiger Zeit ein Niederschlag von gewässertem Kupferoxydulhydrat.

Bringt man das Gemisch zum Sieden so entfärbt es sich vollkommen und alles Kupfer wird ausgefällt. Eine Flüssigkeit, welche nur 0,00001 von normal-G. in Auflösung enthält

liefert noch einen merklichen Niederschlag durch Zusatz von Kali und von einigen Tropfen von Kupferlösung. 0,000001 Traubenzucker genügt um einer Flüssigkeit eine rothe Färbung zu ertheilen, welche je nach der Art, wie man sie gegen das Licht hält, mehr oder weniger deutlich ist. Der Rohrzucker bewirkt diese Reduktion in der Kälte nicht (Trommer).

Eine ähnliche Reaktion erfolgt wenn man essigsaures Kupferoxyd mit einer Lösung von G. kocht; es setzt sich Kupferoxydhydrat ab, die Essigsäure entweicht und die Lösung hält ein noch nicht untersuchtes Kupfersalz zurück. Salpetersaures Kupferoxyd wird nicht reducirt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Sieden mit G. zu metallischem Quecksilber, Sublimat zu Kalomel reducirt. Salpetersaures Silberoxyd und Chlorgold setzen unter ähnlichen Umständen ebenfalls Metall ab. Kochende Säuren verwandeln den Traubenzucker in einen braunen Stoff (Sacchulmin, Sacchulminsäure) und bei Einwirkung der Luft in Ameisensäure (Malaguti).

Zerreibt man reinen Traubenzucker mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich eine noch nicht näher untersuchte gepaarte Säure (Peligot's *Zuckerschwefelsäure, acide saccharique*).

Mit braunem Bleisuperoxyd gekocht liefert er Formiat und Carbonat.

587. Unter dem Einfluss der Fermente erleidet die G. zahlreiche Metamorphosen; es bilden sich, je nach der Natur der Fermente und den Umständen, unter welchen die Reaktion erfolgt, Produkte von verschiedener Natur.

Es scheint, dass die saure Reaktion des Fermentes einen wesentlichen Einfluss auf die Entstehung und den Erfolg der Weingährung ausübt. Mehrere organische Säuren, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure befördern dieselbe (H. Rose); der Einfluss des Weinsteinsalzes in dieser Hinsicht ist schon lange bekannt (Colin und Thénard). Die Bierhefe besitzt in einem hohen Grade die Eigenschaft, die Glucose in Kohlensäure und

in Alkohol zu zerlegen. Die Reaktion erhellt aus folgender Gleichung:

$$C^{12}H^{24}O^{12} = 4[CO^2 + C^2H^6O].$$

Unter gewissen, noch nicht genau bestimmten Umständen, findet man unter den Gährungsprodukten eine homologe Verbindung des Weingeistes, das normal-Amylol, welchem der Träbernbrandtwein seinen unangenehmen Geschmack verdankt. Die Gegenwart dieses Körpers in den Gährungsprodukten des Wein- und Biermostes, des Runkelrüben- und Stärkezuckersirups gestattet nicht den geringsten Zweifel über seine Entstehungsweise und beweist hinlänglich, dass derselbe das Produkt einer eigenthümlichen Gährung ist, welche durch die Gegenwart eines Ueberschusses von stickstoffhaltigen Körpern in ihrem normalen Erfolg gestört worden ist, und aufgehört hat rein alkoholisch zu seyn. Vergleicht man die Zusammensetzung der G. mit der des normal-Amylols, so wird man zur Ansicht geleitet, dass dieser letztere Körper in Folge einer Reduktion der G. selbst durch die stickstoffhaltigen Fermente entstanden ist, unter Umständen, welche den Zustand einer hinreichenden Menge Luft nicht gestatteten. Den Erfolg der Fuselgährung könnte man sich auf folgende Art denken:

$$C^{12}H^{24}O^{12} = 2[CO^2 + C^{15}H^{12}O] + O^6,$$

O^6 würde zur Oxydation der stickstoffhaltigen Körper dienen.

Aus den Versuchen von Blondeau de Carolles scheint hervorzugehen, dass sich die G. unter dem Einfluss des Caseins direkt in Essigsäure verwandeln kann:

$$C^{12}H^{24}O^{12} = 6[C^2H^4O^2].$$

Diese Essiggährung erklärt das Sauerwerden der zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche einen geringen Antheil Weingeist enthalten. Es haben übrigens die Versuche von Pelouze und Gelis dargethan, dass die Glucose sich in eine homologe Verbindung der Essigsäure, nehmlich in Buttersäure (306) umwandeln kann, wenn man sie unter günstigen Umständen mit

Käse in Berührung bringt. Diese eigenthümliche Gährung lässt sich auf folgende Weise erklären:

$$C^{12}H^{24}O^{12} = 2CO^2 + 2[C^4H^8O^2] + H^8.$$

Sie erfolgt unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Unter dem Einfluss von Fermenten, welche, anstatt sauer zu seyn, eine alkalische Reaktion zeigen, zerlegt sich die Glucose ohne Gasentwicklung meistens in Milchsäure ([1]):

$$C^{12}H^{24}O^{12} = 2[C^6H^{12}O^6].$$

Diese Metamorphose wird besonders durch Berührung der Glucose mit verändertem Diastas, mit verwesten thierischen Membranen, mit faulem Käse u. s. w. hervorgebracht. Boutron und Fremy haben diese Milchsäuregährung genau studirt (384).

Um die Schleimgährung hervorzubringen, genügt es, nach Desfosses, Bierhefe mit Wasser zu kochen und den Zucker in der filtrirten Flüssigkeit aufzulösen. Er verwandelt sich unter diesen Umständen in einen schleimigen Stoff, welcher dem arabischen Gummi gleicht; diese Metamorphose erfolgt in den weissen Weinen, wenn sie weich und dick werden wie Eiweiss, und überhaupt, besonders im Sommer, in allen Flüssigkeiten, welche Zucker neben andern organischen Stoffen enthalten. Oft wird diese Gährung von einer bedeutenden Gasentwicklung begleitet, so wie auch von der Bildung einer gewissen Menge von Mannit (383 und 384).

588. Wir haben weiter oben gesehen, dass die normal-G. durch Alkalien gelöst wird und dass diese Lösung viel rascher braun wird, als die des Rohrzuckers; man kann jedoch, wenn man vorsichtig zu Werke geht, die folgenden Verbindungen erhalten:

Dreifachbaryum-Glucose (Baryum-Glucosat, Verbindung

(1) Rousseau behauptet (*Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences* Bd. XVI. S. 943), dass unter diesen Umständen der Rohrzucker sich in Traubenzucker verwandelt, allein diese Meinung wurde nicht durch analytische Resultate unterstützt.

von Traubenzucker mit Baryt). — $C^{12}(H^{21}Ba^{3})O^{12} + 2$ aq.? — Man löst Traubenzucker und Baryt in Holzgeist auf und vermischt die Lösungen indem man einen kleinern Ueberschuss von Zuckerlösung anwendet; es entsteht augenblicklich ein flockiger, weisser Niederschlag, welchen man mit Holzgeist auswascht; man trocknet dann das Produkt im luftleeren Raume über Kalk. Diese Verbindung kann bis 100° im luftleeren Raume ohne Veränderung getrocknet werden, sie gewinnt hierbei blos eine hellere gelbe Farbe. Ueberschreitet man diese Temperatur, so erfolgt eine gänzliche Zersetzung, indem der Stoff sich aufbläht, schwarz wird und Wasser entbindet (Peligot).

Dreifachcalcium-Glucose. — Um sie zu erhalten löst man Kalk in einem Sirup von normal-G. und fällt die frische Lösung durch Alkohol. Diese Verbindung zersetzt sich eben so leicht als die vorhergehende.

Löst man normal-G. im Wasser und versetzt die Flüssigkeit mit Kalkwasser, so verschwindet nach und nach die alkalische Reaktion des Gemisches und dann wird der Kalk durch Kohlensäure nicht mehr gefällt; fällt man ihn durch Oxalsäure, so erhält man eine Säure, welche nach dem Trocknen dem Gerbstoff gleicht (Peligot's *acide glucique*).

Sechsfachblei-Glucose. — $C^{12}(H^{18}Pb^{6})O^{2} + 2$ aq. (Stein). — Man erhält diese Verbindung durch Vermischen einer wässrigen Lösung von normal-G. mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleizucker. Der gebildete Niederschlag löst sich anfangs wieder auf, bleibt aber zuletzt beständig; es ist nöthig einen Ueberschuss von normal-G. anzuwenden. Der Niederschlag wird, nach dem Auswaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, indem man eine Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft sorgfältig vermeidet. Verliert er im trocknen luftleeren Raume kein Wasser mehr, so kann man ihn ohne Zersetzung bei 150° im Vacuum trocknen; nur gewinnt er hierbei einen Stich ins Gelbe (Peligot).

Chlornatrium-Glucose (Verbindung von Krümelzucker mit Kochsalz). — $C^{12}H^{24}O^{12}, NaCl +$ aq. (Erdmann, Lehmann).

— Um diese Verbindung, welche zum ersten Male in einem diabetischen Harne durch Calloud beobachtet wurde, zu erhalten, dampft man eine mässig concentrirte Lösung von 1 Aeq. Kochsalz und 1 Aeq. normal-G. bei gelinder Wärme ab. Sie setzt sich in schönen, farblosen und harten, sechsseitigen, doppelten Pyramiden ab; bei Anwendung eines Ueberschusses von Kochsalz würde derselbe zuerst herauskrystallisiren. Das erhaltene Produkt wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Es ist durchsichtig, leicht zerreiblich, im Wasser leicht löslich, und schmeckt zugleich süss und salzig. In Alkohol von 96 pCt. ist es schwer löslich. Beim Trocknen ([1]) bei 100° verliert es 4,3 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser (Erdmann und Lehmann).

Geschlecht Sacchulmat RO^{12}.

589. Einbasisches Salz, mit dem G. Glucose isomer, Produkt der Einwirkung der Säuren und der Alkalien auf die GG. Zucker und Glucose.

Normal-Sacchulmat (Ulminsäure oder Sacchulminsäure). — $C^{12}H^{24}O^{12}$. — Aus den Versuchen von Polydore, Boullay und von Malaguti geht hervor, dass verdünnte und kochende Säuren den Zucker ([2]) in einen schwarzen oder braunen Stoff verwandeln, welcher aus kleinen Schuppen besteht und unter dem Namen *Ulminsäure* oder *Humussäure* bekannt ist; wird die Operation an der Luft vorgenommen, so erhält man zugleich Ameisensäure. Um diese Umwandlung zu bewirken kann man entweder Salzsäure oder Schwefelsäure anwen-

(1) Nach den neuen Analysen von Brunner besitzt die Natrium-G. bei 110° die durch Erdmann und Lehmann angegebene Zusammensetzung $C^{12}H^{24}O^{12}$,*NaCl*. Nach Peligot verliert die krystallisirte Verbindung im luftleeren Raume bei 160° 6,0 pCt. Wasser. Erdmann gibt an, dass sie bei dieser Temperatur vollkommen zersetzt wird. Nach der Formel, welche ich angenommen habe, müsste die normal-G. bei 100° 4,1 pCt. Wasser verlieren, was mit den Versuchen von Erdmann und Lehmann übereinstimmt.

(2) Der Zucker verwandelt sich zuerst in Glucose; es ist also dieser letztere Körper, welcher sich eigentlich in Sacchulminsäure verwandelt.

den; der schwarze Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, und dann in Ammoniak gelöst; zuweilen bleibt ein kleiner Rückstand eines schwarzen, unlöslichen Stoffs (Ulmin, Sacchulmin), in welchen sich übrigens das Ulmin durch langes Sieden verwandelt (Malaguti); dieser in Alkalien unlösliche Stoff, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der lösliche und durch eine Säure aus der Ammoniaklösung ausgefällte Körper.

Die schwarzen oder braunen Stoffe, welche man im Humus, in der Dammerde, im Torf, in Düngerwasser, in gewissen Mineralwassern (*Quellsäure* und *Quellsatzsäure*) u. s. w. antrifft, zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit der Ulminsäure aus Zucker. Sie bilden sich im Allgemeinen durch Verwesung oder langsame Verbrennung der holzigen Theile, welche der Luft und der Feuchtigkeit dargeboten sind; andere bilden sich durch Einwirkung der Alkalien auf Holz, Zucker, Stärke u. s. w., allein die Zusammensetzung dieser Körper ist je nach dem Ursprung und den Umständen ihrer Bildung wandelbar, einige darunter enthalten sogar Stickstoff (Hermann).

Polydore Boullay und Malaguti haben bei der Analyse der Ulminsäure aus Zucker dieselben Resultate erhalten; man erhält in der That dieses Produkt in kleinen Schuppen krystallisirt und mit allen Eigenschaften eines wohl bestimmten Körpers. Jedoch stimmen die Versuche von Stein mit diesen Resultaten nicht überein.

Kalium-Sacchulmat. — Um es zu erhalten behandelt man Kalilösung in der Wärme durch einen Ueberschuss von normal-S.; es ist im Wasser leicht löslich und dient zur Darstellung der folgenden Salze.

Silber-Sacchulmat. — $C^{12}(H^{23}Cu)O^{12}$. — Kalium-S. gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen kastanienbraunen Niederschlag. Beim Austrocknen zertheilt es sich in kleinen kupferglänzenden Stückchen, welche wie grob gepulvertes Schwefeleisen aussehen.

Kupfer-Sacchulmat. — $C^{12}(H^{23}Cu)O^{12}$. — Braun-

schwarzer Niederschlag, welchen man mit Kalium-S. und mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält.

Die Metall-S. entzünden sich lange vor der Glühhitze [1].

Geschlecht Sulfobenzid $R-^{14}SO^2$.

590. Produkt der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf normal-Benzen (369):

$$2(C^6H^6) + SO^3 = H^2O + C^{12}H^{10}SO^2.$$

Normal-Sulfobenzid. — $C^{12}H^{10}SO^2$. — Bringt man normal-Benzen mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung, so bildet sich eine dicke Flüssigkeit, welche sich in einer kleinen Menge Wasser ganz auflöst; durch Zusatz von viel Wasser scheidet sich S. in Form von Krystallen ab, während normal-Sulfobenzidat in Auflösung bleibt. Die krystallinische Substanz kann durch Waschen mit Wasser, in welchem sie sich nur schwer löst, von der anhängenden Säure befreit werden. Man lässt sie aus Aether krystallisiren und destillirt sie (Mitscherlich).

Das normal-S. krystallisirt auch aus Alkohol; es schmilzt bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet bei einer viel höheren Temperatur. Es löst sich nicht in Alkalien auf,

(1) Boullay drückt die Zusammensetzung der Sacchulminsäure durch $C^{15}H^{30}O^{15}$ aus; die Analysen von Malaguti scheinen aber zu der Formel $C^{12}H^{24}O^{12}$ zu führen, nach welcher die Entstehung dieses Körpers sich noch leichter erklären lässt. Malaguti hat erhalten:

Silbersalz in 100 Th.		$C^{12}(H^{23}Ag)O^{12}$.
Silber (vielleicht etwas kohlenhaltig)	24,5—24,14	25,5
Kupfersalz		$C^{12}(H^{23}Cu)O^{12}$
Kupferoxyd	10,9—10,8	10,2

Es ist merkwürdig, dass die schwarze Säure (Metagallussäure), welche sich beim Erhitzen des Gerbstoffs oder der Gallussäure bei 350° bildet, die Zusammensetzung $C^6H^4O^2$ oder $C^{12}H^{18}O^4 = C^{12}H^{24}O^{12} - 8H^2O$ besitzt; das Silbersalz ist jedoch $C^6(H^3Ag)O^2$. Vielleicht sind diese schwarzen Säuren mehrbasisch.

aber mit Leichtigkeit in den Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt.

Löst man es in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure auf, so verwandelt es sich in Sulfobenzidat:

$$C^{12}H^{10}SO^{2} + SH^{2}O^{4} = 2[C^{6}H^{6}SO^{3}].$$

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Chlor und Brom nicht auf es ein; allein in der Siedhitze bildet Chlor Sechsfachchlor-Benzilen (367).

Ich habe (95) schon angeführt, dass die Bildung des Sulfobenzidats der des normal-Sulfomethols, und der andern durch Schwefelsäure gebildeten Aetherarten ähnlich ist.

Geschlecht Sulfolignat RSO^{15}?

591. Gepaartes Salz, gebildet durch Paarung der Cellulose, der Stärke, der Glucose u. s. w. mit Schwefelsäure.

Die S. zersetzen sich beim Sieden ihrer wässrigen Lösung in Sulfat, in Dextrin oder Glucose.

Normal-Sulfolignat (Holzschwefelsäure, Zuckerschwefelsäure, acide vegeto-sulfurique, sulfamidonique?). — $C^{12}H^{24}SO^{15}$, d. h. $C^{12}H^{24}O^{12},SO^{3}$. — Seit den Versuchen von Braconnot weiss man, dass durch Zerreiben der Holzfaser, der Baumwolle, der Leinwand, mit concentrirter Schwefelsäure, eine gepaarte Säure entsteht, welche mit Baryt und mit Bleioxyd lösliche Salze bildet. Dieses Produkt bildet sich wahrscheinlich vor der Glucose, bei der Reaktion der Schwefelsäure auf Cellulose, Gummi und Stärke.

Blondeau de Carolles hat die Salze untersucht, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gereinigte Holzfaser und Sättigen des zähen Produktes dieser Reaktion durch kohlensaures Bleioxyd oder kohlensauren Baryt oder Kalk erhält.

Das normal-Sulfolignat wird am besten durch Zersetzen des Blei-S. durch Schwefelwasserstoff und Concentration der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit dargestellt. Um es

zu reinigen fällt man seine wässrige Lösung mit einem Gemisch von Alkohol und von Aether, worin es vollkommen unlöslich ist.

Das so bereitete normal-S. ([1]) zeigt alle Eigenschaften einer starken Säure. Es greift die Zähne stark an, und sein Geschmack erinnert an den der unreifen Früchte. Gewöhnlich stellt es eine sirupdicke Masse dar, welche zu krystallisiren hartnäckig verweigert; manchmal bilden sich jedoch darin weisse Punkte wie Rudimente von Krystallen. Es ist höchst zerfliesslich, zieht die Feuchtigkeit der Luft an und seine Lösung zersetzt sich in der Wärme mit der grössten Leichtigkeit in Schwefelsäure und Dextrin (oder Glucose?). Es ist nicht analysirt worden (Blondeau de Carolles).

Calcium-Sulfolignat. — $C^{12}(H^{23}Ca)SO^{15} + x$ aq. — Es gleicht dem arabischen Gummi, ist höchst zerfliesslich und zersetzt sich leicht durch die Hitze. Um es von constanter Zusammensetzung zu erhalten ist es nöthig die Stärke und die Schwefelsäure vor der Sättigung mit Kreide ziemlich lang in Berührung zu lassen.

Baryum-Sulfolignat. — Gummiartige Masse, welche die Kohlensäure der Luft rasch anzieht.

Blei-Sulfolignat. — $C^{12}(H^{23}Pb)SO^{15}$ + aq. — Man zerreibt Baumwolle mit concentrirter Schwefelsäure, bis das

(1) Nach Blondeau de Carolles erhält man je nach den Umständen der Operation verschiedene Verbindungen. Dies ist wohl möglich und ich kann wohl annehmen, dass es zwei oder drei Holzschwefelsäuren mit verschiedenen Sättigungsvermögen gibt;

$C^{12}H^{24}O^{12},SO^3$ Einbasische Säure,

$C^{12}H^{24}O^{12},2SO^3$ Zweibasische Säure,

$C^{12}H^{24}O^{12},3SO^3$ Dreibasische Säure.

Für den Augenblick beweisen jedoch die Versuche von Blondeau de Carolles nur, dass man kein Produkt von constanter Zusammensetzung erhält, wenn man versäumt die Schwefelsäure lange genug mit der organischen Substanz in Berührung zu lassen. Uebrigens waren die von ihm analysirten Salze auf keine Weise gereinigt worden. Er hat sich damit begnügt, die mit einem Carbonat gesättigte Flüssigkeit abzudampfen, zu trocknen und den Rückstand zu verbrennen. War es möglich auf diese Art genaue Resultate zu erhalten?

Produkt sirupdick geworden ist, vermischt es dann mit viel Wasser, indem man das Erhitzen des Gemisches sorgfäitig vermeidet. Die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und die Lösung im luftleeren Raume bei einer Temperatur, die 100° nicht übersteigen darf, verdunstet. Man erhält so einen weissen, zerreiblichen, sehr zerfliesslichen Körper, welcher an der Luft zu einer gummiartigen Masse schmilzt. Diese im Wasser so lösliche Verbindung ist im Alkohol vollkommen unlöslich; im luftleeren Raume liefert die Lösung federartige Krystalle, welche jedoch nach einiger Zeit durch ein vollständiges Austrocknen des Produktes verschwinden.

Bei der trocknen Destillation liefert das Blei-S. und die andern S. Kohlenoxyd und eine flüchtige thränenerregende Flüssigkeit (Blondeau de Carolles).

Man erhält dieselbe Verbindung mit Amylon, welchen man mit der Säure wenigstens 36 Stunden lang in Berührung lassen muss (1).

Vielleicht gehört das mit Glucose erhaltene Blei-Sulfosaccharat auch zu dieser Klasse von Verbindungen. Um es zu erhalten schmilzt Peligot Glucose auf dem Wasserbade und vermischt die geschmolzene Masse mit 1 1/2 Th. concentrirter Schwefelsäure. Da die Temperatur bedeutend steigt so vermischt man nur kleine Mengen auf einmal unter sorgfältigem Abkühlen.

Das Produkt wird mit Wasser vermischt, durch kohlensauren Baryt gesättigt und die Lösung mit Bleiessig vermischt. Es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher offenbar ein überbasisches Salz darstellt.

Man könnte meiner Meinung nach die Unlöslichkeit der S. in Alkohol benützen um sie rein darzustellen. Die S. sind übrigens sehr unbeständige Salze, welche sich oft von selbst zersetzen.

(1) In dem erhaltenen Produkt hat Blondeau gefunden:

	Analyse	$C^{12}(H^{23}Pb)O^{12}SO^3 + aq.$
Kohlenstoff	24.98	25,6
Wasserstoff	4,48	4,4
Bleioxyd	19,62	19,8
Schwefelsäure (SO^3) .	14,11	14,2

Dreizehnte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der dreizehnten Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der dreizehnten Familie und anderer Familien.
Benzon $R - {}^{16}O$.	Acetonid.	?	Trockne Destillation des Calcium-Benzoats (7te Fam.).
Cocinat RO^2.	Einbasisches Salz.	?	In der Kokosbutter.
Benzanilid. $R - {}^{15}NO$.	Alkalamid.	?	Gegenseitige Einwirkung des Anilins (6te Fam.) und des Chlor-Benzoïlols (7te Fam.).
Cotarnin $R - {}^{13}NO^3$.	Alkaloïd.	?	Einwirkung der Oxydationsmittel auf Narcotin (23te Fam.).

Geschlecht Benzon $R-^{16}O$.

592. Acetonid, Produkt der trockenen Destillation des Calcium-Benzoats (417):

$$2[C^7(H^5Ca)O^2] = CO^2,Ca^2O + C^{13}H^{10}O.$$

Normal-Benzon. — $C^{13}H^{10}O$. — Unterwirft man krystallisirten benzoësauren Kalk der trocknen Destillation, so bildet sich bei ungefähr 300° kohlensaurer Kalk und ein brauner, ölartiger Stoff, welcher schwerer ist als Wasser und grösstentheils aus normal-B. besteht. Er enthält jedoch auch normal-Benzen und normal-Naphtalen als Nebenprodukte, welche übrigens leicht zu trennen sind. Man destillirt das Produkt auf dem Wasserbade um alles Benzen zu verjagen und erhitzt es dann über freiem Feuer. Es geht dann ein zweites Oel über, welches gewöhnlich Naphtalen in Auflösung enthält und es beim Abkühlen des Gemisches auf 20° absetzt. Wahrscheinlich würde sich bei der Destillation des wohlgetrockneten Benzoats nur normal-B. bilden, wenn man die zu seiner Bildung erforderliche Temperatur nicht übersteigen würde.

Es ist ein ziemlich dickes Oel, im reinen Zustande farblos, gewöhnlich etwas gelb gefärbt; sein Geruch ist brandig; seine Dichtigkeit geringer als die des Wassers. Sein Siedpunkt liegt über 250°.

Kali und Salpetersäure greifen es kaum an; Schwefelsäure färbt es, selbst in der Kälte, braun, und zersetzt es vollkommen.

Chlorgas greift es schon im zerstreuten Lichte an, und liefert ein krystallisirtes Produkt.

Mit gebranntem Kalk destillirt, liefert das normal-B. kohlensauren Kalk und normal-Naphtalen (Peligot):

$$4(C^{13}H^{10}O)\ 2Ca^2O = 2CO^2,Ca^2O + 5C^{10}H^8.$$

Geschlecht Cocinat RO^2.

593. *Normal-Cocinat* (Cocinsäure, Kokostalgsäure). — $C^{13}H^{26}O^2$. — Verseift man Kokosbutter mit Kali und fällt die Seife durch eine Säure, so erhält man eine feste, fette Säure, welche man auspresst, um die Oelsäure zu trennen und dann aus Alkohol krystallisiren lässt. Die erhaltenen Krystalle schmelzen bei 35°. Sie sind vollkommen weiss und destilliren ohne Zersetzung über (Bromeis).

Man hatte diesen Körper zuerst mit Elaïdinsäure verwechselt.

Natrium-Cocinat (kokostalgsaures Natron). — $C^{13}(H^{25}Na)O^2$. — Um es darzustellen verseift man normal-C. (1) mit kohlensaurem Natron, drückt die Seife aus, löst sie in absolutem Alkohol auf und verdunstet die Lösung.

Silber-Cocinat. — $C^{13}(H^{25}Ag)O^2$. — Man erhält es durch Fällen des vorhergehenden Salzes durch salpetersaures Silberoxyd.

Geschlecht Benzanilid $R-^{15}NO$.

594. Alkalamid, mit dem G. Benzamid homolog, gebildet durch Einwirkung des normal-Anilins (393) auf Chlor-Benzoïlol (408):

$$C^6H^7N + C^7(H^5Cl)O = HCl + C^{13}H^{11}NO.$$

Normal-Benzanilid. — $C^{13}H^{11}NO$. — Vermischt man Chlor-Benzoïlol mit normal-Anilin, so erstarren die beiden Flüssigkeiten augenblicklich, indem sie sich roth färben; man wascht die Masse mit kochendem Wasser, welches man mit etwas Kali versetzt hat, aus und lässt sie aus Alkohol krystallisiren.

Man erhält das B. in glänzenden Blättchen, welche im Wasser unlöslich sind und durch Erhitzen mit geschmolzenem Kali normal-Anilin und Benzoat liefern (Gerhardt):

$$C^{13}H^{11}NO + (KH)O = C^6H^7N + C^7(H^5K)O^2.$$

(1) Bromeis hat aus seinen Analysen die Formel $C^{27}H^{54}O^4$ berechnet, nach dem Atomgewicht 7,5 für den Kohlenstoff wird man zu der Formel $C^{26}H^{52}O^4$ oder $C^{13}H^{26}O^2$ geführt.

Geschlecht Cotarnin $R^{-13}NO^3$.

595. Alkaloïd. Zersetzungsprodukt des Narcotins (23te Fam.) durch Oxydationsmittel.

Normal-Cotarnin. — $C^{13}H^{13}NO^3 + aq.$ — Dieses Alkaloïd (1) bildet sich zugleich mit Opiansäure beim Behandeln des Narcotins mit einem Gemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure; es bleibt in der Mutterlauge aufgelöst; um es vom schwefelsauren Manganoxydul und vom unzersetzten Narcotin zu befreien bringt man die Flüssigkeit zum Sieden, sättigt sie durch kohlensaures Natron und filtrirt den Manganniederschlag ab. Die filtrirte Flüssigkeit wird durch Salzsäure neutralisirt und durch Platinchlorid in Chlorplatin-C. verwandelt. Aus dem Platinsalz kann die normal-Gattung durch Zusatz von Schwefelammonium dargestellt werden (Wöhler, Blyth).

Dieses Alkaloïd bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 100°, unter Verlust von 7 pCt. Wasser, schmelzen In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, viel leichter in kochendem. Alkohol löst es mit brauner Farbe auf; allein das Alkaloïd setzt sich nicht im krystallisirten Zustande daraus ab. Aether und Ammoniak lösen es leicht auf. Kali löst es nicht.

Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf. Seine wässerige Lösung fällt Eisen- und Kupfersalze.

Die Cotarninsalze sind im Allgemeinen leicht löslich und lassen sich direkt mit verdünnten Säuren darstellen.

(1) Ich habe die Gleichungen, durch welche sich die Bildung des Cotarnins erklären lässt, bereits angegeben. Wöhler drückt seine Zusammensetzung durch $C^{26}H^{26}N^2O^5 = C^{13}H^{13}NO^{2 1/2}$ und Blyth durch $C^{25}H^{26}N^2O^6 = C^{12 1/2}H^{13}NO^3$ aus; meine Formel, wiewohl sie etwas mehr Kohlenstoff erfordert als die Analysen gegeben haben, stimmt mit denen des Narcotins und der Opiansäure. Uebrigens hat Blyth bei der Analyse des Cotarnin-Chlorplatinats, welches am leichtesten verbrennt, genau die Zahlen erhalten, welche meine Formel erfordert.

Chlorwasserstoff-Cotarnin. — $C^{13}H^{13}NO^{3},HCl + 2$ aq. — Seidenartige, lange, im Wasser leicht lösliche Nadeln.

Chlorplatin-Cotarnin. — $C^{13}H^{13}NO^{3},HCl,PtCl^{2}$. — Es fällt als gelbes Pulver nieder, welches beim Trocknen roth wird; fällt man es in der Wärme so setzt es sich erst beim Erkalten in durchsichtigen, gelbrothen Warzen ab.

Chlorquecksilber-Cotarnin. — $C^{13}H^{13}NO^{3},HCl,2HgCl$, — Voluminöser, gelber Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird. Die Fällung erfolgt nicht in heissen und verdünnten Lösungen; erst beim Erkalten krystallisirt das Salz in kleinen hellgelben Säulen. Durch Umkrystallisiren scheint es sich zu zersetzen.

Vierzehnte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der vierzehnten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der vierzehnten Familie und anderer Familien.
Draconyl $R-^{14}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Destillation des Drachenblutes.
Stilbilen $R-^{14}$.	Hyperhalid-Kohlenwasserstoff.	Die Gattungen des G. Stilben nehmen Cl^2 oder Br^2 auf.	?
Stilben $R-^{16}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Trockne Destillation des Schwefel-Benzoïlols (7te Fam.).
Hydrobenzil $R-^{16}O$.	?	Normal-Benzil nimmt unter dem Einfluss des Schwefel-Ammoniums H^2 auf und verliert O^6.	?
Myristat RO^2.	Einbasisches Salz.	?	Bei der Verseifung der Muscatbutter.
Oenanthid $R-^{2}O^2$.	Anhydrid.	Normal-Oenanthat scheidet H^2O aus.	?
Creosot $R-^{12}O^2$.	?	?	Destillation gewisser im Holz vorkommender Harze.
Benzoïn $R-^{16}O^2$.	?	?	Vereinigung von 2 At. normal-Benzoïlol (7te Fam.).
Benzil $R-^{18}O^2$.	?	Normal-Benzoïn verliert H^2 durch Chlor oder Salpetersäure.	?
Oenanthat RO^3.	Zweibasisches Salz.	?	Einwirkung der Alkalien auf Oenanthäther (18te Fam.).
Saliretin $R-^{14}O^3$.	?	?	Einwirkung der Säuren auf Salicin (26te Fam.).
Benzilat $R-^{16}O^3$.	Einbasisches Salz.	Normal-Benzil nimmt H^2O auf.	?

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der vierzehnten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der vierzehnten Familie und anderer Familien.
Parasalicyl $R-^{18}O^3$.	?	?	Zersetzung des Kupfer-Salicylols durch die Hitze.
Oroselon $R-^{18}O^3$.	?	?	Zersetzungsprodukt des Athamantins (24te Fam.).
Azoleat RO^4.	Zweibasisches Salz.	?	Einwirkung der Salpetersäure auf Talg, Ricinusöl, Wachs u. s. w.
Sebalkohol $R-^2O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Fettsäure (10te Fam.).
Camphoralkohol $R-^4O^4$.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Camphersäure (10te Fam.).
Maynaretin $R-^{14}O^6$.	?	?	Im Maynasharze.
Stilbat $R-^{18}O^4$.	Zweibasisches Salz.	Einwirkung der Salpetersäure auf n.-Stilben.	Einwirkung des Broms auf Silber-Benzoat (7te Fam.).
Imabenzil $R-^{17}NO$.	Amid.	Einwirkung des Ammoniaks auf n.-Benzil.	?
Benzimid $R-^{17}NO^2$.	Amid.	?	Im rohen Bittermandelöl.
Benzazotid $R-^{18}N^2$.	Amid.	?	Einwirkung des Ammoniaks auf Bittermandelöl (7te Fam.).
Harmalin $R-^{12}N^2O$.	Alkaloïd.	?	Im Saamen von ***Peganum Harmala.***
Oxanilid $R-^{16}N^2O^2$.	Alkalamid.	?	Anilin-Oxalat scheidet $2H^2O$ aus.

Geschlecht Draconyl R_{-}^{14}.

596. Die Normalgattung entsteht bei der trocknen Destillation des Drachenbluts.

Normal-Draconyl. — $C^{14}H^{14}$. — Destillirt man das rohe Produkt der Zersetzung des Drachenbluts durch die Hitze, so erhält man eine Flüssigkeit, welche zwei Kohlenwasserstoffe enthält, das Dracyl oder Benzoën (405) und das normal-D. Unterwirft man dieses Gemisch einer neuen Destillation, so geht der erste Kohlenwasserstoff zuerst über und es bleibt in der Retorte eine zähe Flüssigkeit, eine Auflösung von normal-D. in einer kleinen Menge dieses Kohlenwasserstoffs. Um beide Körper vollständig zu trennen giesst man das Gemisch in Alkohol, welches das Benzoen auflöst, während das normal-D. als ein farbloses, weiches Harz, wie Terpenthinöl, zurückbleibt; man wascht es mehrere Male mit Alkohol und trocknet es dann bei 150° (Glénard und Boudault).

Das normal-D. ist im Augenblick wo man es fällt, weich, wird aber beim Austrocknen vollkommen fest. Es ist ganz weiss, perlmutterglänzend, im Wasser, Alkohol, Aether und in Kali unlöslich; es löst sich in fetten und flüchtigen Oelen in der Hitze auf und setzt sich beim Erkalten darin ab.

Für sich allein ist es nicht flüchtig, was anzudeuten scheint, dass sein Aequivalent viel höher ist als $C^{14}H^{14}$. Es kann jedoch mit den Dämpfen eines andern Kohlenwasserstoffs überdestilliren.

Erhitzt man einige Stücke dieses Körpers in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre, so verwandelt er sich rasch in eine flüchtige Flüssigkeit, ohne einen bemerklichen Rückstand zu hinterlassen und ohne Gasentwicklung. Diese Flüssigkeit scheint mit normal-Cinnamen identisch zu seyn (441). Die Umwandlung erfolgt nicht so leicht bei der Destillation in einer Retorte.

Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf normal-D.; beim Erhitzen wird es verkohlt.

Gewöhnliche Salpetersäure greift es ebenfalls nicht an; rauchende Säure verwandelt es in Doppeltnitro-D.

Die Eigenschaften des normal-D. nähern sich denen des Cautschoucs.

Doppeltnitro-Draconyl. — $C^{14}(H^{12}X^2)$. — Erhitzt man das normal-D. in rauchender Salpetersäure, so löst es sich unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen auf. Wird die Lösung durch Wasser behandelt so fällt Doppeltnitro-D. in käseartigen Flocken nieder. Nach dem Austrocknen ist dieser Körper gelblich, pulverförmig, im Wasser, Alkohol, Aether Kali und Säuren unlöslich. Er verpufft auf glühenden Kohlen und verbreitet beim Verbrennen einen Geruch nach bittern Mandeln. Concentrirte Salpetersäure scheint ihn selbst durch mehrstündiges Kochen nicht anzugreifen (Glénard und Boudault).

Geschlecht Stilbilen R^{-14}.

597. Hyperhalid-Kohlenwasserstoff; mit dem vorhergehenden Geschlecht isomer. Die Chlor- und Bromgattungen bilden sich durch direkte Verbindung von Cl^2 oder Br^2 mit den Gattungen des G. Stilben. Durch Einwirkung von Alkalien zerlegen sie sich in chlor- oder bromhaltige Gattungen dieses Geschlechtes.

Doppeltchlor-Stilbilen (Alpha- und Beta-Stilbilenchlorür), — $C^{14}(H^{12}Cl^2)$. — Man erhält es beim Durchleiten von Chlorgas in geschmolzenes Stilben, entweder als kleine, durchsichtige, im Aether schwer lösliche, in kochendem Alkohol beinahe unlösliche Krystalle (Mod. α) oder als achtseitige, in Alkohol und Aether leicht lösliche Tafeln.

Kochendes, weingeistiges Kali verwandelt es in Chlor-Stilben (Laurent).

Dreifachchlor-Stilbilen (Chlorstilbas-Chlorür). — $C^{14}(H^{11}Cl^3)$. — Es krystallisirt in weissen, undurchsichtigen Linsen. Es ist im Aether schwerer löslich als die vorhergehende Gattung. Es schmilzt bei 85°. Durch kochendes weingeistiges Kali wird es zersetzt.

Doppeltbrom-Stilbilen (Stilben-Bromür). — $C^{14}(H^{12}Br^{2})$. — Man erhält diesen Körper durch Einwirkung von Brom auf normal-Stilben. Es ist ein weisses, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Bei der trocknen Destillation entbindet es Bromwasserstoffsäure und Brom (Laurent).

Chlordoppeltbrom-Stilbilen (Chlorstilbasbromür). — $C^{14}(H^{11}ClBr^{2})$. — Man erhält es durch Reaktion des Broms auf Chlorstilben; es bildet undeutliche, im Aether lösliche Krystalle (Laurent).

Geschlecht Stilben $R-^{16}$.

598. Kohlenwasserstoff. Produkt der Zersetzung des Schwefelbenzoïlols (409) durch die Hitze.

Normal-Stilben. — $C^{14}H^{12}$. — Erhitzt man Schwefel-Benzoïlol in einer Retorte so schmilzt es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelkohlenstoff. Bei einer höhern Temperatur geht zuerst normal-S. über, welches zu Schuppen erstarrt, und bald nachher Schwefel-Essal (26te Fam.). Um das normal-Stilben rein zu erhalten behandelt man die ersten Produkte der Destillation durch Alkohol, filtrirt die Flüssigkeit vom ungelösten Schwefel-Essal ab und lässt sie erkalten: es setzen sich rhombische Blättchen ab, welche man aus Aether krystallisiren lässt (Laurent).

Man kann auch die rohen Produkte der Einwirkung des Schwefelammoniums auf eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl anwenden. Man lässt beide Körper mehrere Wochen lang in Berührung.

Das normal-Stilben krystallisirt in Tafeln, welche den Krystallen des Naphtalens ähnlich sind, und geschobene Säulen mit rhombischer Basis darstellen; es ist farblos und besitzt den Perlmutterglanz des Stilbits. Es ist geruchlos, in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich, in kaltem weniger. Es krystallisirt leicht aus dieser Lösung in zugespitzten rhombischen Tafeln, welche gewöhnlich aneinander gereiht sind. Es schmilzt einige Grade über 100°, siedet gegen 220° und destillirt ohne

Veränderung über. Seine Dampfdichte ist gleich 8.4 gefunden worden.

Chlor und Brom verwandeln es in verschiedene Gattungen des G. Stilbilen. Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme auf; sättigt man die Flüssigkeit durch Baryt, so erhält man ein gepaartes, lösliches Salz.

Verdünnte Chromsäure zersetzt es nicht. Die concentrirte Säure zersetzt es unter dem Einfluss der Hitze mit Heftigkeit und verwandelt es in normal-Benzoïlol (Laurent).

Kochende Salpetersäure liefert mit ihm verschiedene Produkte, unter welchen man Nitro-Stilben und Nitro-Stilbat bemerkt.

Chlor-Stilben (Chlorstilbas). — $C^{14}(H^{11}Cl)$. — Kocht man Doppeltchlor-Stilbilen mit einer weingeistigen Lösung von Kali, so bildet sich Chlorkalium und ein ölartiger Körper, das Chlor-S., welches man durch Wasser fällt. Es ist in Alkohol und in Aether löslich und destillirt ohne Veränderung über. Brom verwandelt es in Chlordoppeltbrom-Stilbilen (Laurent).

Nitro-Stilben. — $C^{14}(H^{11}X)$. — Kocht man normal-Stilben mit Salpetersäure, so bildet sich ein gelber harzartiger Stoff, welcher diese Verbindung zu enthalten scheint.

Geschlecht Hydrobenzil $R-^{16}O$.

599. Produkt der Einwirkung des Schwefelammoniums auf normal-Benzil:

$$C^{14}H^{10}O^2 + 2H^2S = S^2 + H^2O + C^{14}H^{12}O.$$

Normal-Hydrobenzil. — $C^{14}H^{12}O$. — Behandelt man n.-Benzil durch Schwefelammonium, so erhält man zwei oder drei Produkte, wovon man nur ein einziges, das normal-H., im Zustande der Reinheit darstellen kann. Dieser Körper ist im Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und in Aether auf und krystallisirt aus diesen Lösungen in weissen, concav-convexen Linsen. Diese Krystalle schmelzen bei 47° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche ohne Veränderung destillirt und bei 42° zu einer Krystallmasse erstarrt. Ihr Geruch

ist dem des Bittermandelöls ziemlich ähnlich; ihr Geschmack ist zugleich süss und stechend.

Sie lösen sich leicht in Schwefelsäure auf und werden durch Wasser aus dieser Lösung gefällt (Zinin).

Geschlecht Myristat RO^2.

600. Einbasisches Salz, mit den bereits beschriebenen GG. Formiat, Acetat, Butyrat, Valerat, Caproat, Caprat, Cocinat, so wie auch mit den GG. Aethalat, Margarat, Stearat u. s. w. homolog.

Drückt man Muscatnüsse zwischen heissen Eisenplatten aus, nachdem man sie den Dämpfen von kochendem Wasser ausgesetzt hat, so scheidet man einen fetten Stoff daraus ab (Muscatbutter), welcher aus mehreren Glyceriden besteht. Das eine davon ist ölartig oder von Butterconsistenz und ist noch nicht untersucht worden. Das andere feste und krystallisirbare ist durch Playfair unter dem Namen *Myristin* beschrieben worden. Um diesen letzten Stoff aus der rohen Muscatbutter zu gewinnen, digerirt man sie mit gewöhnlichem Alkohol, löst das obenaufschwimmende Myristin in kochendem Aether auf, drückt die Krystalle zwischen Filtrirpapier aus, löst sie von neuem auf und wiederholt diese Operationen, bis ihr Siedpunkt bei 31° constant bleibt. Dieses Myristin (1) bildet dann bei der Verseifung Myristate.

Normal-Myristat (Myristinsäure), — $C^{14}H^{28}O^2$. — Kocht man eine concentrirte Lösung von Kali mit Myristin, so verseift sich dieses, ohne eine dicke und zähe Masse zu bilden Durch Auflösen der Seife in Wasser und Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure trennt sich das normal-Hyristat als ein farbloses Oel, welches beim Erkalten erstarrt und ein krystallinisches Aussehen annimmt. Man behandelt es dann zu

(1) Diese Substanz war mit Margarin verwechselt worden. Sie ist krystallinisch, von seidenartigem Aussehen und löst sich in allen Verhältnissen in kochendem Aether auf; in kochendem Alkohol ist sie schwerer löslich und im Wasser vollkommen unlöslich. Bei der trockenen Destillation liefert sie Acrolein und eine fette Säure.

wiederholten Malen durch destillirtes und kochendes Wasser um die anhängende Salzsäure zu entfernen.

Das so bereitete normal-M. ist schneeweiss, in kochendem Alkohol leicht löslich und beim Erkalten zum Theil daraus fällbar. Seine Lösung röthet Lackmus. Es ist in kochendem Aether ebenfalls leicht löslich, in der Kälte löst es sich weniger leicht; im Wasser ist es vollkommen unlöslich. Aus seiner alkoholischen Lösung setzt es sich in schönen seideglänzenden Krystallen an. Es schmilzt bei 49° (Playfair).

Bei der Destillation zersetzt es sich theilweise, ein anderer Theil geht ohne Veränderung über; die Produkte enthalten keine Fettsäure. Salpetersäure greift es in der Wärme an.

Kalium-Myristat. — $C^{14}(H^{27}K)O^2$. — Man erhält dieses Salz durch Erhitzen von normal-Myristat mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali. Man verdunstet die Masse zur Trockne und zieht das Kalium-M. durch Alkohol aus. Es ist eine weisse krystallinische Seife, im Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich (Playfair).

Baryum-Myristat $C^{14}(H^{27}Ba)O^2$. — Man bereitet dieses Salz durch doppelten Austausch vermittelst Kalium-M.; es ist weiss, im Wasser und im Alkohol schwer löslich.

Silber-Myristat. — $C^{14}(H^{27}Ag)O^2$. — Weisses, leichtes Pulver, im Wasser unlöslich, im Ammoniak leicht löslich; es schiesst aus dieser Lösung in grossen durchsichtigen Krystallen an.

Geschlecht Oenanthid $R-{}^2O^2$.

601. Anhydrid.

Normal-Oenanthid (wasserfreie Oenanthsäure). — $C^{14}H^{26}O^2$. — Wird normal-Oenanthat der trocknen Destillation unterworfen, so scheidet es 1 Aeq. Wasser aus und verwandelt sich in ein eigenthümliches Anhydrid. Dieser Körper besitzt einen höhern Siedpunkt als das Oenanthat. Wenn es einmal geschmolzen ist erstarrt er erst bei 31° (Liebig und Pelouze).

Geschlecht Creosot $R-^{12}O^2$.

602. Destillationsprodukt gewisser im Holz enthaltener Harze.

Normal-Creosot. — $C^{14}H^{16}O^2$ (Deville) (1). — Der Holzessig und überhaupt alle Flüssigkeiten, welche bei der trocknen Destillation des Holzes oder anderer Pflanzentheile übergehen, enthalten eine ölartige Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, thierische Stoffe vor Fäulniss zu bewahren. Reichenbach, dem man die Entdeckung dieses Körpers verdankt (aus dem griechischen *κρεας* Fleisch und *σώζω* ich bewahre), gewinnt ihn aus rohem Holzessig durch folgende Methode: Er sättigt dieses Produkt durch schwefelsaures Natron, um alle ölartigen Theile, welche das Wasser in Auflösung enthält, abzuscheiden; er neutralisirt dieselben durch kohlensaures Natron, giesst sie ab und destillirt sie mit Wasser. Das Produkt, welches im Wasser untersinkt, wird durch Wasser und etwas Phosphorsäure behandelt um das Ammoniak und die braunen Stoffe auszuziehen, dann durch concentrirtes Kali, welches das C. auflöst und zuletzt durch verdünnte Schwefelsäure, um dieses wieder in Freiheit zu setzen.

Das C. ist übrigens ziemlich schwer zu reinigen.

Es ist farblos, durchsichtig, ölartig, ziemlich dünnflüssig und stark lichtbrechend. Sein spec. Gewicht ist 1,037. Sein Geruch ist durchdringend und unangenehm, dem des geräucherten Fleisches ähnlich. Sein Geschmack ist scharf und brennend.

Ein Tropfen von C. macht auf der Zunge einen weissen Flecken, indem er die Haut zerstört. Sein Dampf greift die Augen stark an; die Wirkung des Rauches auf diese Organe ist diesem Körper zuzuschreiben (Reichenbach).

Es siedet bei 203° und destillirt ohne Veränderung über.

Im reinen Zustande färbt es sich an der Luft nicht. Im Wasser ist es schwer löslich; seine wässrige Lösung wird durch Eisenoxydsalze blau gefärbt (Deville).

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3ième série t. XII. p. 228.

Alkalien lösen es auf und bilden aus demselben Geschlechte abgeleitete Verbindungen. Essigsäure löst es in allen Verhältnissen auf.

Es löst eine grosse Anzahl von Salzen auf, unter andern Chlorcalcium; man kann also dieses Salz nicht anwenden um es zu trocknen.

Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht auf und bildet mit ihm eine gepaarte Verbindung. Die Lösung ist roth.

Chlor bildet einen harzartigen Stoff. Mit chlorsaurem Kali und mit Salzsäure behandelt liefert das normal-C. Ueberchlor-Chinoyl $C^6Cl^4O^2$ (Chloranil). Unter dem Einfluss der Salpetersäure ([1]) einen braunen harzartigen Stoff und mehrere krystallisirbare Säuren, unter welchen man normal-Oxalat, Dreifachnitro-Phenat und zwei andere stickstoffhaltige Säuren bemerkt.

Kalium-Creosot. — $C^{14}(H^{15}K)O^2$? — Aetzkali löst das normal-C. unter Erhitzen auf und liefert eine ölartige Verbindung, welche nach und nach zu perlmutterglänzenden Schuppen erstarrt. Die Krystalle schmelzen in der Hitze, zerfliessen an der Luft und lösen sich leicht im Wasser auf. Destillirt man die Lösung so geht normal-C. über. Das Kalium-C. zersetzt sich nach und nach an der Luft, indem es braun wird. Säuren scheiden normal-C. daraus ab.

Natron verhält sich wie Kali.

Kalkwasser und Barytwasser liefern mit C. butterartige Verbindungen, welche an der Luft hart werden und im Wasser nicht sehr löslich sind.

Ammoniak löst das normal-C. ebenfalls mit Leichtigkeit auf.

Achtfachbrom-Creosot. — $C^{14}(H^8Br^8)O^2$. — Brom liefert mit normal-Creosot eine krystallisirbare Säure, in welcher die Hälfte des Wasserstoffes durch Brom ersetzt ist (Deville).

(1) *Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences* 1844. T. XIX. p. 574.

Geschlecht Benzoïn $R-{}^{16}O^2$.

603. Polymere Verbindung des normal-Benzoïlols, Produkt der Vereinigung von 2 At. dieses Körpers:

$$2[C^7H^6O] = C^{14}H^{12}O^2.$$

Normal-Benzoïn (Camphorid, Campher des Bittermandelöls). — $C^{14}H^{12}O^2$. — Um es zu erhalten vermischt man das rohe, blausäurehaltige Bittermandelöl mit seinem Gewichte einer gesättigten weingeistigen Lösung von Kali; die Flüssigkeit erstarrt oft nach einigen Minuten. Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Diese Metamorphose erfolgt fast ebenso leicht mit reinem normal-Benzoïlol und mit einer weingeistigen Lösung von Cyankalium (Zinin).

Man erhält das normal-Benzoïn in durchsichtigen, sehr glänzenden prismatischen Krystallen. Es ist geruch- und geschmacklos. Bei 120° schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche wieder zu einer strahlenförmigen Masse erstarrt; bei einer höhern Temperatur siedet es und destillirt über. Es entzündet sich leicht und brennt mit heller russender Flamme (Wöhler und Liebig).

Es ist in kaltem Wasser unlöslich; in der Siedhitze löst es sich in kleiner Menge auf und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab.

Es löst sich in Schwefelsäure zu einer violetten Flüssigkeit auf; in der Wärme schwärzt sich das Gemisch.

Behandelt man es in der Wärme durch Chlorgas, so verwandelt es sich in normal-Benzil (Mod. α) und in Salzsäure (Laurent).

$$C^{14}H^{12}O^2 + Cl^2 = 2HCl + C^{14}H^{10}O^2.$$

Salpetersäure bewirkt in der Wärme dieselbe Umwandlung (Zinin).

Löst man es in weingeistigem Kali auf, so färbt es die

Flüssigkeit violett und verwandelt sich in der Siedhitze in Kalium-Benzilat unter Entwicklung von Wasserstoffgas (Liebig).

$$C^{14}H^{12}O^2 + (KH)O = C^{14}(H^{11}K)O^3 + H^2.$$

Durch Schmelzen mit Kali verwandelt man es in Benzoat unter Entwicklung von Wasserstoffgas:

$$C^{14}H^{12}O^2 + 2(KH)O = 2[C^7(H^5K)O^2] + 2H^2.$$

Lässt man es mit Ammoniak in einer verschlossenen Flasche stehen, so verwandelt es sich in Benzoïnamid (Laurent):

$$3C^{14}H^{12}O^2 + 4NH^3 = 6H^2O + 2C^{21}H^{18}N^2.$$

Blausäure scheint nicht auf es zu reagiren (Zinin).

Beim Durchleiten seines Dampfes durch eine rothglühende Röhre, zerlegt es sich von neuem in normal-Benzoïlol (Liebig).

Geschlecht Benzil $R-^{18}O^2$.

604. Produkt der Einwirkung von Chlor oder von Salpetersäure auf normal-Benzoïn;

$$C^{14}H^{12}O^2 + O = H^2O + C^{14}H^{10}O^2$$
$$C^{14}H^{12}O^2 + Cl^2 = 2HCl + C^{14}H^{10}O^2.$$

Eine isomere Modifikation der Normalgattung entsteht durch Einwirkung der Hitze auf Kupfer-Benzoat (Ettling, Stenhouse).

Normal-Benzil (Benzoyl). — $C^{14}H^{10}O^2$. — Ich werde folgende Modifikationen dieses Körpers unterscheiden:

Mod. α. Laurent hat sie durch Behandeln von geschmolzenem Benzoïn durch Chlorgas, so lange sich HCl entwickelt, erhalten. Nach Zinin erhält man sie noch leichter durch gelindes Erwärmen des Benzoïns mit seinem doppelten Gewichte Salpetersäure; die Substanz schmilzt unter diesen Umständen, und die Reaktion ist vollendet so bald die Entwicklung von rothen Dämpfen aufgehört hat und ein farbloses Oel

obenaufschwimmt. Man reinigt das Produkt durch Krystallisiren aus Aether oder aus Alkohol.

Man erhält das normal-B. in Form von schönen, sechsseitigen, regelmässigen Säulen, deren Winkel 120° betragen und welche in drei pentagonale Flächen auslaufen. Es ist gelblich, geruch- und geschmacklos, im Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether sehr löslich. Es ist schmelzbar und ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erkalten erstarrt es zwischen 90 und 92° zu einer faserigen Masse (Laurent).

Kochende Salpetersäure greift es nicht an; Schwefelsäure löst es in der Wärme auf und Wasser fällt es aus dieser Lösung.

Wässriges und kochendes Kali greift es nicht an: weingeistiges Kali löst es auf, nimmt eine lackmusblaue Farbe an, entfärbt sich beim Sieden und enthält dann Benzilat

$$C^{14}H^{10}O^2 + (KH)O = C^{14}(H^{11}K)O^3.$$

Behandelt man eine concentrirte alkoholische Lösung von normal-B. in der Wärme durch wässriges Ammoniak, so bilden sich verschiedene Körper, unter welchen man normal-Imabenzil bemerkt (Laurent):

$$C^{14}H^{10}O^2 + NH^3 = H^2O + C^{14}H^{11}NO.$$

Zinin (1) hat unter diesen Umständen einen andern Körper $C^{21}H^{15}NO$ und Benzoëäther erhalten.

Es verbindet sich direkt mit Blausäure und bildet normal-Cyanobenzil:

$$C^{14}H^{10}O^2 + 2CHN = C^{16}H^{12}N^2O^2.$$

Behandelt man es durch Schwefelammonium, so liefert es unter anderen Produkten normal-Hydrobenzil (599).

$$C^{14}H^{10}O^2 + 2H^2S = S^2 + H^2O + C^{14}H^{12}O.$$

β. Erhitzt man vollkommen trocknes Kupfer-Benzoat auf 220°, so zerlegt es sich in einen Körper $C^{14}H^{10}O^2$ und in

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. XXXIV. S. 191.

Benzoësäure, welche überdestilliren, und man erhält als Rückstand ein Gemisch von salicylsaurem Kupferoxyd (422) und von metallischem Kupfer; in den meisten Fällen bemerkt man auch eine Entwicklung von kohlensaurem Gas und eine Bildung von normal-Benzen und normal-Benzon (Ettling, Stenhouse). Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$4[C^7(H^5Cu)O^2 = C^{14}H^{10}O^2 + 2[C^7(H^5Cu)O^3] + Cu^2.$$

Die andern zugleich gebildeten Körper sind offenbar Nebenprodukte.

Behandelt man das Destillat in der Wärme durch schwache Kalilauge, so schwimmt der Körper $C^{14}H^{10}O^2$ in Form von einem farblosen Oele, welches beim Erkalten erstarrt, oben auf. Man reinigt dieses Produkt durch Umkrystallisiren.

Es setzt sich aus seiner weingeistigen Lösung in langen schönen Nadeln ab. Es ist auch in Aether leicht löslich und setzt sich daraus in vierseitigen geschobenen Säulen ab, welche manchmal einen halben Zoll lang werden. Sein Geruch erinnert an den des Geraniums.

Es schmilzt bei 70°. Erhitzt man es mit geschmolzenem Kali, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Benzoat.

$$C^{14}H^{10}O^2 + 2[KH]O = 2[C^7(H^5K)O^2] + 2H.$$

Weingeistiges Kali verwandelt es ziemlich rasch in Benzoat, während zugleich etwas Benzoëäther entsteht.

Chlor-Benzil. — $C^{14}(H^9Cl)O^2$. — Sättigt man geschmolzenes normal-B. (Mod. β) durch einen Strom von Chlorgas, so färbt es sich gelb und verwandelt sich in Chlor-B., welches sich mit einer andern chlorhaltigen Flüssigkeit vermischt. Man drückt es aus und krystallisirt es aus Aether. Man erhält so platte Krystalle von schwachem Geruch, dem des Chlorkohlenstoffs ähnlich und bei 87° schmelzbar. Durch Sublimation

liefern sie platte, quadratische Säulen, dem chlorsauren Kali ähnlich [1].

Erwärmt man diese Krystalle mit weingeistigem Kali, so werden sie schwarz und liefern benzoësaures Kali, Chlorkalium und etwas Benzoëäther. Zu gleicher Zeit bildet sich eine gewisse Menge eines eigenthümlichen Harzes.

Geschlecht Oenanthat RO^3.

605. Zweibasisches Salz. Produkt der Zersetzung des Oenanthäthers durch Alkalien:

$$C^{18}H^{36}O^3 + 2(KH)O = 2C^2H^6O + C^{14}(H^{26}K^2)O^3.$$

Normal-Oenanthat (gewässerte Oenanthsäure). — $C^{14}H^{28}O^3$. — Diese Säure wird durch Schwefelsäure aus ihren Verbindungen abgeschieden und muss sorgfältig durch Wasser gewaschen werden. Um sie zu trocknen kann man sie mit Chlorcalcium schütteln oder auch in den luftleeren Raum über Schwefelsäure stellen. Bei 13,°2 ist diese Säure vollkommen weiss und von butterähnlicher Consistenz. Bei einer höhern Temperatur schmilzt sie zu einem farblosen Oele, ohne Geruch und Geschmack, welches Lackmus röthet und sich leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien auflöst. Es löst sich in Aether und in Alkohol ebenfalls leicht auf (Pelouze und Liebig).

Bei der trocknen Destillation verliert das normal-O. H^2O und verwandelt sich in normal-Oenanthid (601).

Die Metall-O. sind schwer rein zu erhalten und zersetzen sich leicht.

Kalium-Oenanthat (saures Salz). — $C^{14}(H^{27}K)O^3$. — Neutralisirt man eine heisse Lösung von normal-O. mit Kali bis die Flüssigkeit weder sauer noch alkalisch reagirt und lässt

(1) Stenhouse hat bei der Analyse dieser Krystalle erhalten: Kohlenstoff 66,1, Wasserstoff 3,86, Chlor 16,04. Er berechnet keine Formel daraus. Die meinige erfordert Kohlenstoff 67,5, Wasserstoff 3,7, Chlor 16,0. In der Analyse von Stenhouse wurde die Verbrennung nicht durch Sauerstoffgas vervollständigt.

sie dann erkalten, so erstarrt sie zu einer zähen Masse, welche ganz aus feinen, nach dem Trocknen seideglänzenden Nadeln besteht (P. und L.).

Doppeltnatrium-Oenanthat (neutrales Salz). — $C^{14}(H^{26}Na^{2})O^{3}$. — Löst man in der Wärme normal-O. in kohlensaurem Natron auf, verdunstet die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand durch Alkohol, so zieht dieser Doppeltnatrium-O. aus. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer gelatinösen Masse. Sie fällt salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd weiss, allein die Niederschläge besitzen keine constante Zusammensetzung.

Vierfachchlor-Oenanthat (Chloroenanthsäure). — $C^{14}(H^{24}Cl^{4})O^{3}$. — Behandelt man das Oel, welches die Mineralsäuren aus der Kalilösung des Oenanthäthers fällen, durch Chlorgas, so erhält man ein farb- und geruchloses Produkt; es besitzt einen unangenehmen Geschmack und reagirt sauer. Es ist sehr dünnflüssig und zersetzt sich vor dem Sieden. Es bildet mit Basen Salze, welche sich schon beim Auswaschen zersetzen (Malaguti).

Geschlecht Saliretin $R-^{14}O^{3}$.

606. Die Normalgattung dieses G. bildet sich durch Einwirkung der Säuren auf normal-Saligenin (413):

$$2C^{7}H^{8}O^{2} = H^{2}O + C^{14}H^{14}O^{3}.$$

Man erhält sie auch, so wie die Fünffachchlor-Gattung, zugleich mit Traubenzucker durch Einwirkung der Säuren auf normal- oder Fünffachchlor-Salicin (21te Fam.):

$$C^{26}H^{36}O^{14} + H^{2}O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{14}H^{14}O^{3}$$

$$C^{26}(H^{31}Cl^{5})O^{14} + H^{2}O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{14}(H^{9}Cl^{5})O^{3},$$

Normal-Saliretin (Rutilin, Olivin). — $C^{14}H^{14}O^{3}$ (1). —

(1) Diese Formel erfordert: Kohlenstoff (n. At.) 73,0, Wasserstoff 6,0. Piria hat in zwei Analysen erhalten: Kohlenstoff 72,96—72,95; Wasserstoff 5,8—6,0. Ein anderes Produkt hat ihm weniger Kohlenstoff gegeben. Die Formel, welche ich annehme, ist also nur provisorisch. Sie steht übrigens mit allen Reaktionen im Einklang.

Die grösste Anzahl der Säuren verwandeln selbst im verdünnten Zustande das Salicin in normal-S., wenn man das Gemisch bis zum Sieden bringt. Der harzartige Stoff, welcher unter diesem Umständen entsteht, sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Er ist gewöhnlich gelb, bisweilen vollkommen weiss, um so reiner je verdünnter die angewandte Säure, (Salzsäure, Schwefelsäure) war. Es bleibt Glucose in Auflösung (Piria).

Das S. ist im Wasser und im Ammoniak unlöslich; es löst sich hingegen in Alkohol, Aether und in concentrirter Essigsäure. Wasser fällt es aus diesen Lösungen. Kali und Natron lösen das S. ebenfalls auf, und die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt. Säuren fällen eine weisse, gallertartige Masse daraus; selbst die Kohlensäure bewirkt diese Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es blutroth; concentrirte Salpetersäure verwandelt es in der Siedhitze in Dreifachnitrophenat und in einen reichlichen Rückstand von Kohle (Gerhardt):

$$C^{14}H^{14}O^3 = 2C^6H^6O + H^2O + C^2.$$

Fünffachchlor-Saliretin. — $C^{14}(H^9Cl^5)O^3$. — Lässt man Fünffachchlor-Salicin mit Salzsäure sieden, so zerlegt es sich in normal-Glucose und in einen rothen Stoff (Piria), welcher wahrscheinlich Fünffachchlor-S. ist.

Geschlecht Benzilat $R—^{16}O^3$.

607. Einbasisches Salz. Produkt der Einwirkung der Alkalien auf normal-Benzil (Mod. α):

$$C^{14}H^{10}O^2 + (KH)O = C^{14}(H^{11}K)O^3.$$

Die Benzilate zeichnen sich durch die schöne carmoisinrothe Farbe aus, welche sie durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure annehmen.

Normal-Benzilat (Benzilsäure). — $C^{14}H^{12}O^3$. — Man löst das Benzil in der Wärme in kochendem weingeistigem Kali auf; es entsteht hiebei eine violette Färbung, welche bei

verlängertem Sieden verschwindet. Sobald die Flüssigkeit kaum noch alkalisch reagirt und sich durch Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, hört man auf Benzil zuzusetzen.

Man verdunstet sie dann zur Trockne und leitet über die zerriebene Masse einen Strom von kohlensaurem Gas, um das überschüssige Kali zu neutralisiren. Das Gemisch wird dann durch Alkohol ausgezogen, das unlösliche kohlensaure Kali durch das Filter getrennt, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und abgedampft. Wird der im Wasser aufgelöste Rückstand in der Wärme durch Salzsäure behandelt, so liefert er beim Erkalten glänzende Nadeln von normal-B. (Liebig, Zinin).

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, löslicher in kochendem. Alkohol und Aether lösen sie leicht. Sie ist geruch- und geschmacklos, verliert bei 100° nichts an ihrem Gewicht und schmilzt bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei einer höhern Temperatur wird die geschmolzene Masse roth und stösst violette Dämpfe aus, welche sich zu einer ölartigen röthlichen, scharfen Flüssigkeit condensiren. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich in Alkohol und geht bei der Destillation unverändert über; es bleibt jedoch ein Rückstand von glänzender Kohle.

Die Benzilsäure und ihre Salze färben sich beim Contakt mit concentrirter Schwefelsäure schön carmoisinroth. Diese Färbung erhält sich mehrere Stunden lang, verschwindet durch Berührung mit Wasser und kommt durch die Concentration wieder zum Vorschein.

Salpetersäure löst das normal-B. in der Wärme auf. Wasser fällt es ohne Zersetzung.

Kalium-Benzilat. — $C^{14}(H^{11}K)O^{3}$. — Die Krystalle dieses Salzes sind farblos, durchsichtig, im Wasser und im Alkohol leicht löslich, im Aether unlöslich. Die wässrige Lösung erstarrt durch die Concentration zu einem Brei von dünnen Tafeln. Erhitzt man die Krystalle über 200°, so schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit und entwickeln bei einer höhern Temperatur weisse Dämpfe, welche sich zu einer öl-

artigen, im Wasser unlöslichen Flüssigkeit condensiren, während Kohle und Carbonat als Rückstand bleiben (Zinin).

Silber-Benzilat. — $C^{14}(H^{11}Ag)O^{3}$. — Die Lösung des Kalium-B. wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; der Niederschlag besteht aus einem weissen, in kochendem Wasser etwas löslichen Pulver. Erwärmt man das Silber-B. auf 100° so nimmt es eine blaue Färbung an ohne au seinem Gewichte etwas zu verlieren. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt es violette Dämpfe.

Blei-Benzilat. — $C^{14}(H^{11}Pb)O^{3}$. — Man erhält es mit normal-B. und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd; es ist ein weisses, in kochendem Wasser etwas lösliches Pulver. Bei 100° verändert es sich nicht, schmilzt bei einer höhern Temperatur zu einer rothen Flüssigkeit und stösst violette Dämpfe aus (Zinin).

Geschlecht Parasalicil $R-^{18}O^{3}$.

608. Zersetzungsprodukt durch die Hitze des Kupfer-Salicylols.

Normal-Parasalicyl. — $C^{14}H^{10}O^{3}$. — Erhitzt man Kupfer-Salicylür auf 220° so wird es braun und entbindet ein gelbes Oel, woraus sich nach und nach Krystalle von normal-P. absetzen; zu gleicher Zeit entbindet sich etwas Kohlensäure und Kupfer-Salicylat bleibt im Rückstand; das destillirte Produkt wird mit Kali geschüttelt, welches das normal-P. in weissen Flocken zurücklässt.

Dieser Körper ist im Wasser unlöslich, allein er löst sich leicht im Alkohol und im Aether und krystallisirt daraus in vierseitigen Säulen.

Er schmilzt bei 127° zu einer gelben Flüssigkeit; bei 180° sublimirt er sich in farblosen Nadeln. Wässrige oder weingeistige Alkalien greifen ihn nicht an. Concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn in der Wärme in Dreifachnitro-Phenat. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte ohne Veränderung auf; in der Wärme entwickelt sich etwas schweflige Säure und es scheint sich eine gepaarte Säure zu bilden.

Chlor und Brom greifen ihn in der Wärme an und bilden krystallisirbare Verbindungen.

Geschlecht Oroselon $R-^{18}O^3$.

609. Zersetzungsprodukt des normal-Athamantins durch Säuren und Alkalien:

$$C^{24}H^{30}O^7 = C^{14}H^{10}O^3 + 2C^5H^{10}O^2.$$

Normal-Oroselon. — $C^{14}H^{10}O^3$? — Leitet man trocknes salzsaures Gas über Athamantin und wärmt dann die Masse auf 100°, so entbindet sich viel Valeriansäure und es bleibt ein Rückstand von normal-O.

Diese Substanz bleibt als eine poröse, amorphe, weissgraue Masse zurück. Man reinigt sie durch Krystallisiren aus kochendem Alkohol, woraus sie sich in Warzen absetzt oder in blumenkohlähnlichen Krystallen, welche unter der Loupe aus feinen, concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzt erscheinen. Sie ist geruch- und geschmacklos und löst sich im Wasser nicht auf. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe; Säuren fällen sie nicht ganz unverändert aus dieser Lösung. Sie schmilzt gegen 190° zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich bei einer höhern Temperatur verkohlt (Schnedermann und Winkler).

Die Zusammensetzung des Oroselons und des Körpers, aus welchem es entspringt, scheinen mir nicht gehörig festgestellt zu seyn.

Geschlecht Azoleat RO^4.

610. Zweibasisches Salz, Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Talg, Oelsäure, Ricinusöl, Wachs u. s. w. (Laurent, Tilley, Gerhardt).

Normal-Azoleat (Azoleinsäure oder Oenanthylsäure). — $C^{14}H^{28}O^4$. — Um es zu erhalten erwärmt man Ricinusöl oder ein anderes fettes Oel mit Salpetersäure und condensirt die flüchtigen Produkte; die Einwirkung ist äusserst heftig und man

thut wohl daran nicht über freiem Feuer zu arbeiten. Die Operation dauert, je nach der Concentration der Salpetersäure, mehrere Tage; sobald sich keine salpetrigen Dämpfe mehr entwickeln nimmt man die Retorte vom Feuer. Man findet dann in der Vorlage Salpetersäure, Wasser und normal-A. in Form eines Oeles. Der mit Wasser vermischte Rückstand liefert bei der Destillation eine neue Menge. Man rectificirt das Produkt mit Wasser; denn für sich destillirt es nicht ohne Veränderung. Um es zu trocknen digerirt man es mit wasserfreier Phosphorsäure; Chlorcalcium würde sich theilweise darin auflösen (Tilley).

Das normal-Azoleat ist farblos und durchsichtig, von angenehmem aromatischem Geruch und von brennendem Geschmack. Es ist im Wasser schwer löslich; theilt ihm jedoch seinen Geruch mit. Es löst sich in Salpetersäure, Alkohol und Aether. Es siedet bei 148° C. und geht zum Theil unverändert über. Erhält man es aber lange im Sieden, so schwärzt es sich, und liefert brenzliche Produkte; man kann es daher nicht allein destilliren.

Es brennt mit heller Flamme ohne viel Rauch hervorzubringen. Es erstarrt noch nicht bei 17°.

Schmilzt man es mit Kalihydrat so entwickelt es Wasserstoffgas und liefert ein eigenthümliches Salz.

Kalium-Azoleat. — Man erhält es durch Neutralisiren des normal-A. durch kohlensaures Kali; es krystallisirt nicht und gesteht beim Abdampfen zu einer dicken, durchsichtigen Masse.

Doppelbaryum-Azoleat. — $C^{14}(H^{26}Ba^{2})O^{4}$ (Tilley). — Um dieses Salz darzustellen kocht man kohlensauren Baryt mit einer weingeistigen Lösung von normal-A., bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden. Die Lösung wird warm filtrirt und liefert beim Erkalten schöne Blätter, welche im Aether unlöslich, im Alkohol und im Wasser löslich sind.

Doppelsilber-Azoleat. — $C^{14}(H^{26}Ag^{2})O^{4}$. — Man erhält es leicht durch Fällen einer neutralen ammoniakalischen

Lösung der Säure durch salpetersaures Silberoxyd, in Form eines flockigen Pulvers.

Dieses Salz liefert bei der Destillation ein Oel und einen festen Körper, welche beide neutral reagiren. Letzterer löst sich in der Wärme in Alkohol auf und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln (Tilley).

Doppeltkupfer-Azoleat. — Es krystallisirt in schönen, grünen, im Alkohol löslichen, im Wasser schwer löslichen Nadeln.

Geschlecht Sebalkohol $R^{-2}O^4$.

611. Doppeltalkoholischer Aether, mit den GG. Oxalkohol, Oxamethol, Succinalkohol, Pimelalkohol u. s. w. homolog.

Normal-Sebalkohol (Fettsäureäther). — $C^{14}H^{26}O^4$. — Um ihn zu erhalten löst man Fettsäure (539) in wenig Alkohol auf und sättigt diese Lösung mit salzsaurem Gas. Das gleichzeitig gebildete Chlor-Aceten wird durch eine gelinde Wärme entfernt. Man wascht das Produkt mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und rectificirt es nach dem Austrocknen über Chlorcalcium (Redtenbacher).

Geschlecht Camphoralkohol $R^{-4}O^4$.

612. Doppeltalkoholischer Aether.

Normal-Camphoralkohol (Camphersäureäther). — $C^{14}H^{24}O^4$. — Dieser Körper bildet sich bei der trockenen Destillation des normal-Camphovinats (570); um ihn zu erhalten giesst man Wasser in die alkoholische Mutterlauge, woraus letzterer Körper gefällt worden. Um ihn rein zu erhalten kocht man ihn mit alkalischem Wasser, trocknet ihn im luftleeren Raume, destillirt ihn von neuem und stellt ihn wieder in den luftleeren Raum.

Es ist ein Oel von schwachgelber Farbe, von unangenehmem, bitterm Geschmack und von starkem Geruch. Sein spec. Gewicht ist 1,29 bei 16°; es siedet bei 285° oder 287°;

bei einer etwas höhern Temperatur zersetzt es sich, wird braun und hinterlässt einen schwarzen Rückstand; das Produkt der Destillation ist jedoch, nachdem man es mit Wasser ausgewaschen, vollkommen rein. Es ist vollkommen neutral und im Wasser unlöslich (Malaguti).

Eine concentrirte und kochende Kalilösung zersetzt es langsam wie alle Aetherarten. Schwefelsäure löst es in der Kälte auf ohne es zu zersetzen; durch Zusatz von Wasser kann man es wieder abscheiden. In der Wärme zersetzt es sich ohne Entwicklung von schwefligsaurem Gas und ohne Bildung von Kohle; Salzsäure und Salpetersäure verändern es weder in der Kälte noch in der Wärme.

Chlorgas verwandelt es in Vierfachchlor-C. Da es sich einige Grade über seinem Siedpunkte zersetzt so kann man seine Dampfdichte nicht bestimmen.

Vierfachchlor-Camphoralkohol (gechlorter Camphersäureäther). — $C^{14}(H^{70}Cl^{4})O^{4}$. — Chlorgas greift das normal-Camphoralkohol heftig an, es entweicht Salzsäure und das Produkt wird dick. Das Produkt ist neutral, von bitterm, lange anhaltendem Geschmack; es löst sich in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist 1,386 bei 14°. Beim Erwärmen wird es sehr flüssig und zersetzt sich vor dem Sieden. Kalilösung greift es kaum an. Weingeistiges Kali verwandelt es in Chlorür, Kalium-Camphorat und Acetat (Malaguti):

$$C^{14}(H^{20}Cl^{4})O^{4} + 8(KH)O = 4H^{2}O + 4KCl + C^{10}(H^{14}K^{2})O^{4} + 2C^{2}(H^{3}K)O^{2}.$$

Geschlecht Maynaretin $R-^{10}O^{4}$.

613. *Normal-Maynaretin.* — $C^{14}H^{18}O^{4}$? — Man gewinnt das Maynasharz durch Einschnitte in *Calophyllum Caloba*, einen Baum, welcher in den Ebenen von Saint-Martin und des Orenokos wächst. Durch seine äusseren Eigenschaften gleicht es den meisten Harzen. Im reinen Zustande, so wie man es durch Krystallisiren aus kochendem Alkohol erhält, stellt es kleine durchsichtige Säulen dar. Bei langsamer Kry-

stallisation bilden sich sehr schöne gelbe Krystalle von ungewöhnlicher Grösse ([1]).

Dieses Harz verhält sich wie eine Säure. Es löst sich leicht, selbst in der Kälte in Kali, Natron und Ammoniak auf. Im Wasser ist es unlöslich, im Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen leicht löslich. Sein spec. Gewicht ist 1,12, es schmilzt bei ungefähr 105° zu einem durchsichtigen Glase. Einmal geschmolzen bleibt es lange flüssig und erstarrt gegen 90°.

Bei der trocknen Destillation liefert es Brandöle und hinterlässt einen verkohlten Rückstand.

Essigsäure löst es selbst in der Kälte auf; Schwefelsäure ebenfalls etwa zu einer schönen rothen Flüssigkeit, aus welcher Wasser das Harz unverändert wieder ausfällt.

Erwärmt man es mit einem Gemisch von doppeltbromsaurem Kali, so entwickelt es Kohlensäure und Ameisensäure.

Chlor und Brom wirken ebenfalls, wenn auch langsam, auf dieses Harz, liefern aber nichts bestimmtes.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig und liefert eine unkrystallisirbare stickstoffhaltige Säure. Gewöhnliche Säure liefert eine flüssige und flüchtige Säure, welche alle Eigenschaften der Buttersäure besitzt. Der Rückstand liefert bei der Concentration Krystalle von Oxalsäure und von einer andern Säure (Lewy).

Geschlecht Stilbat $R^{-18}O^{4}$.

614. Zweibasisches Salz. — Die Bromgattung ist durch Einwirkung von Brom auf Silber-Benzoat erhalten worden:

$$2[C^7(H^5Ag)O^2] + 4Br = 2BrAg + BrH + C^{14}(H^9Br)O^4.$$

Das n.-Stilben, $C^{14}H^{12}$, hat die stickstoffhaltige Gattung geliefert. Dieser Kohlenwasserstoff selbst entsteht, wie man weiss, durch Vereinigung mehrerer Theilchen von Schwefel-Benzoïlol (409).

(1) Ich nehme vorläufig die von Lewy aufgestellte Formel an; ich werde aber hinzufügen, dass seine Analysen mehr Kohlenstoff gegeben haben als dieser Formel entspricht.

Normal-Stilbat. — $C^{14}H^{10}O^{4}$. — Man hat es noch nicht dargestellt.

Brom-Stilbat (Brombenzoësäure). — $C^{14}(H^{9}Br)O^{4} + aq.$ (Peligot). — Man giesst Brom in ein kleines, offenes Röhrchen und lässt es in einer verschlossenen Flasche mit Silber-Benzoat stehen. Die Bromdämpfe werden dann durch das Silbersalz verschluckt und zersetzen sich nach und nach. Die Reaktion ist vollendet so bald sich rothe Dämpfe zeigen. Die Masse wird durch Aether behandelt, welcher das Brom-S. auflöst und Brom-Silber zurücklässt. Wird die ätherische Lösung abgedampft so liefert sie einen braunen, ölartigen Rückstand, welcher nach und nach zu einer Krystallmasse erstarrt. Dieses Produkt ist noch unrein und enthält etwas Benzoësäure und einen ölartigen Stoff, welcher es färbt. Um es zu reinigen löst man es in Kali auf, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt das Brom-S. durch Salpetersäure (Peligot).

Das Brom-S. bildet eine krystallinische, farblose Masse, welche bei 100° schmilzt, sich bei 250° sublimirt und einen verkohlten Rückstand hinterlässt. Es ist in Wasser schwer löslich, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Holzgeist. Es brennt mit russender, grüngesäumter Flamme. Seine Lösung liefert durch salpetersaures Silberoxyd kein Bromsilber.

Es bildet lösliche, zum Theil krystallisirbare Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden und mit den Oxyden des Zinks, des Cobalts, des Nickels, des Quecksilbers und des Silbers.

Die Blei- und Kupfer-S. sind schwer löslich; diese Salze verdienten einer genauern Untersuchung unterworfen zu werden.

Nitro-Stilbat. — $C^{14}(H^{9}X)O^{4} + aq.$ — Kocht man einige Grammen normal-Stilben eine Viertelstunde lang mit Salpetersäure, so erhält man einen gelben festen Stoff (Nitro-Stilben) und eine saure Lösung, welche, nachdem man sie abgegossen und mit etwas Wasser verdünnt, beim Erkalten ein leichtes krystallinisches Pulver absetzt. Es enthält das Nitro-Stilbat; um es zu reinigen, übergiesst man das gelbe Pulver mit Ammoniak; die Säure löst sich auf; man filtrirt und giesst Salpeter-

säure hinein, welche das Nitro-S. in Form eines gelblichen Pulvers fällt, welches im Wasser beinahe unlöslich ist und noch unlöslicher im Aether. Es schmilzt bei einer viel höhern Temperatur als die Benzoësalpetersäure und sublimirt sich in kleinen Schuppen (Laurent).

Nitrodoppeltsilber-Stilbat. — $C^{14}(H^7Ag^2X)O^4$. — Niederschlag, welchen man durch Fällen der Lösung des vorhergehenden Körpers mit salpetersaurem Silberoxyd erhält.

Geschlecht Imabenzil R—¹⁷NO.

615. Amid, gebildet durch Einwirkung von NH^3 auf normal-Benzil (Mod. α 604):

$$C^{14}H^{10}O^2 + NH^3 = H^2O + C^{14}H^{11}NO.$$

Normal-Imabenzil. — $C^{14}H^{11}NO$. — Giesst man Ammoniak an eine kochende weingeistige Lösung von Benzil, so erhält man Produkte, welche, je nach der Concentration des Gemisches und der Dauer des Contactes verschieden sind. In einer Operation hat Laurent ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten. Die Krystalle waren mykroscopisch und bildeten gerade Säulen mit rhombischer Basis und mit zwei Zuspitzungsflächen.

Kali bewirkt in diesem Körper eine isomere Modifikation, indem es ihn in seidenartige, zu Sphären gruppirte Nadeln verwandelt, welche Laurent *Benzilim* heisst.

Unter andern Bedingungen erhält man andere Verbindungen (*Benzilam, Benzazodit, Stilbazid*) und zwar immer nach dem Bildungsprinzip der Amide:

$$C^{14}H^{10}O^2 + xNH^3 = \text{Amid} + xH^2O.$$

Geschlecht Benzimid R—¹⁷NO².

616. Amid.

Normal-Benzimid. — $C^{14}H^{11}NO^2$. — Die Umstände, unter welchen sich dieser Körper bildet, sind noch unbekannt.

Laurent hat ihn bei der Rectifikation des rohen Bittermandelöls erhalten; er bleibt gewöhnlich in dem Rückstand und scheidet sich ab, wenn man denselben durch Alkohol behandelt; er ist weiss, geruchlos und stellt eine flockige Masse dar, welche aus perlmutterglänzenden, kleinen Nadeln besteht.

Das normal-B. ist im Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether löst es sich äusserst schwer. Es ist schmelzbar und verflüchtigt sich ohne sich zu zersetzen; beim Erkalten erstarrt es bei 167° zu einer aus strahlenförmigen Warzen gebildeten Masse.

Erhitzt man es mit etwas Alkohol und Salpetersäure, so liefert es Benzoëäther. Kochende Salzsäure löst es auf.

Schwefelsäure löst es in der Kälte auf und nimmt eine schöne dunkelindigblaue Farbe an; es muss vollkommen trocken seyn, wenn die Färbung entstehen soll; die geringste Spur Feuchtigkeit reicht hin um sie ins Smaragdgrüne und dann ins Gelbe übergehen zu machen. Beim Erhitzen wird das Gemisch schwarz und entwickelt Benzoësäure.

Kochendes Kali greift es nicht an; erhitzt man es aber mit festem Kali, welches man mit etwas Alkohol befeuchtet hat, so entbindet sich Ammoniak und man erhält Benzoat (Laurent):

$$C^{14}H^{11}NO^2 + 2(KH)O = 2[C^7(H^5K)O^2] + NH^3.$$

Geschlecht Benzazotid $R-^{18}N^2$.

617. Amid.

Normal-Benzazotid (Azotide benzoïlique). — $C^{14}H^{10}N^2$. — Nach anhaltendem Kochen des Produktes der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl erhält man einen weissen, amorphen Rückstand, welcher nur normal-B. enthält.

Dieser Körper ist farblos, geschmacklos, im Wasser unlöslich; er löst sich in 350 bis 400 Mal seinem Gewichte kochenden Alkohols auf. Beim Erkalten liefert er ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroscop als gerade Säulen mit rhombischer Basis erscheint, welche ungefähr ebenso hoch als

breit und sehr gleichförmig und regelmässig ausgebildet sind. Die spitzen Seitenkanten sind selten durch Flächen ersetzt. Diese Krystalle sind ungefähr $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ Millimeter breit. Man kann ihre Form erst bei einer Vergrösserung von 300 deutlich unterscheiden (Laurent).

Nach dem Schmelzen erstarren sie zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse. Bei stärkerem Erhitzen zersetzen sie sich und liefern ein Oel, einen krystallinischen Stoff (*Amaron* $C^{16}H^{11}N$?) und hinterlassen einen Rückstand von Kohle.

Lässt man sie während zwei Monaten in Berührung mit einer Lösung von Aetzkali, so verwandelt sie sich in andere Krystalle von gleicher Grösse, welche ebenso unlöslich sind.

Weingeistiges Kali würde sie wahrscheinlich in Ammoniak und in Benzoat verwandeln:

$$C^{14}H^{10}N^2 + 2(KH)O + 2H^2O = 2[C^7(H^5K)O^2 + NH^3].$$

Geschlecht Harmalin $R—^{12}N^2O$.

618. Alkaloïd, welches in den Körnern von *Peganum Harmala* in Verbindung mit Phosphorsäure vorkommt.

Normal-Harmalin (1). — $C^{14}H^{16}N^2O^2$. — Göbel erhält dieses Alkaloïd auf folgende Weise: Er pulvert die Samenkörner und zieht sie mit Wasser aus, welches mit Essigsäure angesäuert ist. Das Extrakt wird durch Kali gefällt und der Niederschlag in absolutem Alkohol aufgelöst. Dieser löst das Harmalin auf und setzt es im krystallinischen Zustande ab; man löst es wieder in Essigsäure auf, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, fällt sie durch Ammoniak und lässt sie zum zweiten Mal aus Alkohol krystallisiren.

(1) Will und Varrentrapp stellen für das H. die unrichtige Formel $C^{24}H^{26}N^4O$ auf. Ihre Analysen nach C. 75 berechnet geben Kohlenstoff 73,3 und Wasserstoff 6,8. Man berechnet hieraus folgende Formeln:

	$C^{14}H^{16}N^2O$	$C^{14}H^{14}N^2O$.
Kohlenstoff	73,7	73,3
Wasserstoff	7,0	6,2.

Es stellt durchsichtige braune Säulen mit rhombischer Basis dar, von schwach bitterem und scharfem Geschmack. Es färbt den Speichel gelb, ist in Wasser und im Aether schwer löslich, im Alkohol ziemlich löslich.

Es schmilzt in der Hitze und verbreitet weisse Dämpfe, indem es sich verkohlt. Erhitzt man es in einer Glasröhre, so liefert es ein weisses, mehlartiges Sublimat.

Unter dem Einfluss der Oxydationsmittel verwandelt sich das Harmalin in einen rothen, im Wasser unlöslichen, im Alkohol löslichen Farbstoff. Das in der Färberei angewandte Harmala-Roth gewinnt man direkt aus den Harmalakörnern durch ein besonderes Verfahren.

Das normal-H. neutralisirt die Säuren und liefert mit mehreren unter ihnen gelbe, sehr lösliche und krystallisirbare Salze (Göbel).

Chlorplatin-Harmalin. — $C^{14}H^{16}N^{2}O,HCl,PtCl^{2}$. — Die Lösung des H. in Salzsäure gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher 24,5 pCt. Platin enthält (Will und Varrentrapp).

Geschlecht Oxanilid $R-^{16}N^{2}O^{2}$.

619. Alkalamid ([1]), gebildet durch Zersetzung des neutralen, oxalsauren Anilins durch die Hitze (Gerhardt):

$$[C^{2}H^{2}O^{4},2C^{6}H^{7}N] = 2H^{2}O + C^{14}H^{12}N^{2}O^{2}.$$

Unter dem Einfluss des geschmolzenen Kali's verwandelt sich das normal-O. von neuem in Oxalat und in normal-Anilin.

Normal-Oxanilid. — $C^{14}H^{12}N^{2}O^{2}$. — Erwärmt man auf dem Sandbade neutrales oxalsaures Anilin, so schmilzt es, fängt an zu sieden und verwandelt sich unter Entbindung von Wasser in normal-O.; ein Theil des Salzes erleidet eine andere Zersetzung, indem sich Anilin und kohlensaures Gas bilden. Sobald die Flüssigkeit aufgehört hat zu sieden, ist der Rückstand flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlenför-

(1) Man sehe am Ende dieses Bandes in der *Theorie der homologen Verbindungen* das Nähere über diese neue Klasse von Körpern.

migen Masse, welche aus einem Gemisch von normal-O. und von einem andern Alkalamid, dem *Formanilid*, besteht. (Man sehe in den Zusätzen am Ende dieses Bandes.) Man zieht diese Masse in der Kälte mit Alkohol aus, welcher alles Formanilid auszieht und das O. in Form von sehr schönen, glänzenden Schuppen zurücklässt. Dieser Körper ist im Wasser und im kochenden Aether unlöslich; absoluter und kochender Alkohol löst nur wenig davon auf und setzt ihn beim Erkalten in schönen, silberglänzenden Schuppen ab.

Er schmilzt ungefähr bei 245° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Masse. Er siedet bei 320°; er stösst jedoch schon bei einer niedrigeren Temperatur Dämpfe aus, welche sich zu sehr schönen glänzenden Schuppen condensiren.

Beim Wärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt er, ohne sich zu schwärzen, ein Gemisch von kohlensaurem Gas und von Kohlenoxyd zu gleichen Theilen.

Säuren und wässrige Alkalien greifen ihn selbst in der Siedhitze nicht an; allein Kalihydrat verwandelt ihn in Oxalat unter Entbindung von Anilin.

Salpetersäure greift ihn in der Wärme unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen an (Gerhardt).

Fünfzehnte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der fünfzehnten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der fünfzehnten Familie und anderer Familien.
Copahydren R.	Halhydrid-Kohlenwasserstoff.	Normal-Paracamphen nimmt $3HCl$ auf u. lief. Dreifachchlor-Copahydren.	?
Cubehydren $R-^{2}$.	Halhydrid-Kohlenwasserstoff.	Normal-Paracamphen nimmt $2HCl$ auf u. liefert Doppeltchlor-Cubehydren.	?
Paracamphen $R-^{6}$.	Kohlenwasserstoff.	Normal-Cubebol scheidet $H^{2}O$ aus.	Im Cubebenöl und im Copaïvaöl.
Anthracen $R-^{18}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Im Steinkohlentheer.
Idrialen $R-^{20}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Im dem Bergwerke von Idria.
Cubebol $R-^{4}O$.	?	Normal-Paracamphen nimmt $H^{2}O$ auf.	Im Cubebenöl.
Cocinalkohol RO^{2}.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Cocinsäure (13te Fam.).
Linoleat $R-^{6}O^{2}$.	Einbasisches Salz.	?	Verseifung des Leinöls.
Anthracol $R-^{20}O^{2}$.	?	Einwirkung der Salpetersäure auf das G. Anthracen.	?
Anemonin $R-^{18}O^{6}$.	?	?	Im destillirten Anemonenwasser.
Anemonat $R-^{16}O^{7}$.	Zweibasisches Salz?	Normal-Anemonin nimmt $H^{2}O$ auf.	?
Foeniculid $R-^{6}N^{4}O^{4}$.	?	?	Einwirkung des Stickoxydgases auf bitteres Fenchelöl.

Geschlecht Copahydren R.

620. Halhydrid-Kohlenwasserstoff; mit dem G. Citrehydren (507) homolog.

Dreifachchlor-Copahydren (Künstlicher Kampfer des Copaïvaöls). — $C^{15}(H^{27}Cl^{3})$. — Leitet man salzsaures Gas in rectificirtes Copaïvaöl, so verdickt sich dasselbe noch mehr und verwandelt sich in eine krystallinische Masse. Man drückt sie aus und krystallisirt sie aus Alkohol. Man erhält so kurze, rectanguläre Säulen, welche vollkommen farblos sind, bei 77° schmelzen uud sich vor dem Sieden zersetzen; zwischen 140° und 150° entwickeln sie Salzsäure. Ihre weingeistige Lösung zersetzt sich auch beim Abdampfen theilweise (Blanchet und Sell, Soubeiran und Capitaine).

Geschlecht Cubehydren R^{-2}.

621. Halhydrid-Kohlenwasserstoff, mit dem G. Terehydren homolog.

Doppeltchlor-Cubehydren (künstlicher Campfer des Cubebenöls, salzsaures Cubeben). — $C^{15}(H^{26}Cl^{2})$. — Leitet man Salzsäure über rectificirtes Cubebenöl so färbt es sich braun und erstarrt zu einer Krystallmasse, welche man ausdrückt und wieder krystallisiren lässt. Man erhält so schiefe Säulen mit rectangulärer Basis. Diese Krystalle sind geruch- und geschmacklos, im Alkohol löslich, bei 131° schmelzbar und leiten das polarisirte Licht nach Links ab (Soubeiran und Capitaine).

Geschlecht Paracamphen R^{-6}.

622. Kohlenwasserstoff, polymere Verbindung des G. Camphen (510). Mit dem G. Cymen homolog (512); kömmt in Copaïva- und Cubebenöl vor.

Normal-Paracamphen. — $C^{15}H^{24}$. — Wir werden folgende Modifikationen dieses Körpers unterscheiden:

a) Copaïvaöl. Destillirt man den Copaïvabalsam mit Wasser, so erhält man ein ätherisches Oel, welches genau die Zu-

sammensetzung des Terpenthinöls besitzt, deren Siedpunkt aber (nach meiner Bestimmung) bei 260° liegt. Sein spec. Gewicht ist 0,878. Es nimmt Chlorgas auf, indem es sich verdickt. Schwefelsäure ertheilt ihm eine rothe Farbe und scheint sich mit ihm zu paaren. Salpetersäure greift es heftig an und verharzt es.

Es verschluckt salzsaures Gas und bildet Krystalle von Dreifachchlor-Copahydren:

$$C^{15}H^{24} + 3HCl = C^{15}H^{27}Cl^{3}.$$

b) Cubebenöl. Es ist dickflüssig und besitzt dieselbe Zusammensetzung und denselben Siedpunkt wie das Copaïvaöl. Es enthält oft einen campherartigen Stoff (normal-Cubebol G.), welcher sich durch Einwirkung der Feuchtigkeit bildet. Sättigt man es mit salzsaurem Gas so liefert es nach und nach Krystalle von Doppeltchlor-Cubehydren:

$$C^{15}H^{24} + 2HCl = C^{15}(H^{26}Cl^{2}).$$

Ich habe ausgemittelt, dass das Cubebenöl mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure gibt, deren Zusammensetzung mit der Cymenschwefelsäure homolog zu seyn scheint (548).

Geschlecht Anthracen R^{-18}.

623. Kohlenwasserstoff; durch Dumas und Laurent in den Destillationsprodukten des Steinkohlentheers entdeckt.

Normal-Anthracen (Paranaphtalin, Pyren?). — $C^{15}H^{12}$. Fractionirt man die Destillationsprodukte des Steinkohlentheers so erhält man als Zwischenprodukt ein Oel, welches Naphtalen und normal-A. in Auflösung enthält; man kühlt das rohe Oel auf — 10° ab und sammelt auf einem Stücke Leinwand die krystallinische Masse, welche man unter diesen Umständen erhält. Nachdem man die Krystalle wohl ausgedrückt hat, behandelt man sie durch Alkohol, welcher das Naphtalen und den Rest des Oeles auflöst und das A. zurücklässt. Man reinigt den letztern Körper durch zwei oder drei Krystallisationen. Das normal-A. schmilzt bei 180° und siedet erst bei 300°; es subli-

mirt sich in ziemlich undeutlichen Blättern. Seine Dampfdichte ist 6,741 = $\frac{C^{15}H^{12}}{2}$ (Dumas). Es ist im Wasser unlöslich, löst sich kaum in kochendem Alkohol und in Aether auf. Terpenthinöl ist sein bestes Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme zu einer schmutziggrünen Flüssigkeit auf. Salpetersäure greift es in der Wärme an und bildet Doppeltnitro-A.

Laurent hat unter dem Namen ***Pyren*** einen Kohlenwasserstoff beschrieben ([1]), welcher die grösste Analogie mit normal-A. darbietet.

Doppeltchlor-Anthracen (Chloranthracenes). — $C^{15}(H^{10}Cl^{2})$. — Chlorgas greift normal-A. unter Entwicklung von salzsaurem Gas langsam an. Um die Reaktion vollständig durchzuführen, muss man den gepulverten Kohlenwasserstoff in einer dünnen Lage auf ein Porcellanhütchen ausbreiten und dieses in eine weithalsige Fläche bringen, in welche man einen Strom von trockenem Chlorgas leitet. Man lässt das Gas 48 Stunden lang mit normal-A. in Berührung und nach Verlauf dieser Zeit zieht man das Produkt durch Aether aus, welcher das Doppeltchlor-A. auflöst und es beim freiwilligen Verdunsten in langen, glänzenden, gelben Blättern absetzt (Laurent).

Doppeltnitro-Anthracen (binitrite d'anthracénèse, nitrite de pyrenase). — $C^{15}(H^{10}X^{2})$. — Lässt man normal-A. einige Minuten lang mit Salpetersäure sieden, so entbinden sich rothe Dämpfe in reichlicher Menge, und eine röthliche Masse, welche grösstentheils aus Doppeltnitro-A. besteht, schwimmt oben auf. Man lässt sie aus kochendem Aether krystallisiren.

Das Doppeltnitro-A. krystallisirt in langen, pomeranzengelben Nadeln, die sich im Wasser nicht lösen und im kochenden Alkohol und noch besser im kochenden Aether löslich sind. Erwärmt man es gelinde in einem kleinen Probierröhrchen so liefert es ein gelbes Sublimat. *(Paranaphtales, Anthracenus)*. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich mit Explosion. Schwefelsäure löst es auf und färbt es braun. Kochendes,

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* t. LXVI. p. 146.

weingeistiges Kali greift es ebenfalls an indem es sich roth färbt. Säuren fällen einen braunen Stoff aus dieser Lösung.

Laurent hat zwei andere Produkte (trinitrite hydraté d'anthracénèse, nitrite d'anthracénèse) beschrieben, deren Zusammensetzung mir nicht gehörig festgestellt zu seyn scheint.

Durch verlängertes Sieden mit Salpetersäure verwandelt sich das Doppeltnitro-A. in Nitro-Anthracol.

Geschlecht Idrialen R—²⁰.

624. Kohlenwasserstoff, welcher im Bergwerke von Idria vorkömmt. Produkt der trockenen Destillation des Bernsteins.

Normal-Idrialen (Idrialin, Succisteren). — $C^{15}H^{10}$ (Dumas, Laurent). — Eine, der im Bergwerke zu Idria vorkommenden Erzstufen, liefert nach Payssé beim Erhitzen krystallinische Schuppen, welche Dumas unter dem Namen *Idrialin* bezeichnet hat.

Um diese Substanz zu erhalten muss man besondere Vorsichtsmaasregeln anwenden, denn sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Schrötter zieht vor, sie durch Steinöl auszuziehen. In Alkohol ist sie selbst in der Siedhitze kaum löslich.

Das Idrialin ist schmelzbar, allein erst bei einer so hohen Temperatur, dass es sich beim Schmelzen immer zersetzt.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf, indem die Säure eine schön blaue, der Indigschwefelsäure ähnliche Farbe annimmt. Es scheint sich eine gepaarte Säure zu bilden (Schrötter).

Nach den Versuchen von Bödecker (1) enthält das Idrialin Sauerstoff ($C^{42}H^{28}O$); auf der andern Seite soll die Erzstufe von Idria einen Kohlenstoff (Idryl) von der Zusammensetzung des Dumas'schen Idrialins enthalten, welche aber leichter schmelzbar (bei 86⁰) seyn soll, ohne Zersetzung flüchtig, in kochendem Alkohol, Aether, Essigsäure, Terpenthinöl leicht löslich.

Bei der trockenen Destillation des Bernsteins geht ein

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. LII. S. 100.

weisser, glimmerartig krystallisirter Stoff über, welcher mit Idrialin identisch ist (Pelletier und Walter).

Doppeltnitro-Idrialen (nitrite d'idrialase). — $C^{15}(H^8X^2)$. — Durch Kochen des normal-I. mit concentrirter Salpetersäure erhält man ein rothes Pulver, welches man durch Waschen mit Alkohol reinigt, in welchem es unlöslich ist. Das Doppelt-nitro-I. ist farb- und geruchlos, im Wasser und im Aether unlöslich; es löst sich in Schwefelsäure mit acajourother Farbe. Kali löst es theilweise unter brauner Färbung; beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre zersetzt es sich mit Explosion und Feuererscheinung (Laurent).

Geschlecht Cubebol $R^{-4}O$.

625. Mit dem G. Camphol (521) homolog.

Normal-Cubebol (Cubebenhydrat). — $C^{15}H^{26}O$. — Das mit Wasser rectificirte Cubebenöl setzt oft eine Art Campher ab, welcher in Rhomben krystallisirt. Er schmilzt bei 68° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Masse. Er siedet bei ungefähr 150° und destillirt ohne Veränderung über. Er ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen, Aetzkali löst ihn in der Siedhitze in kleiner Menge auf ([1]). Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer gepaarten Verbindung auf (Aubergier).

Geschlecht Cocinalkohol RO^2.

626. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Formalkohol, Acetalkohol, Butyralkohol u. s. w. homolog.

(1) Blanchet und Sell stellen für diesen Körper die Formel $C^{16}H^{28}O$ auf. Berechnet man aber ihre Analysen nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs, so findet man, dass sie vollkommen mit der Formel $C^{15}H^{26}O$ stimmen, nach welcher dieser Kampher aus Cubebenöl durch Aufnahme von H^2O sich ableitet.

Aubergier (*Revue Scientif.* t. IV. p. 220) hat auch zwei Analysen dieses Kampfers mitgetheilt; sie geben weniger Kohlenstoff und ebensoviel Wasserstoff als die Analysen von Blanchet und Sell, differiren aber unter sich um 0,8 pCt. für den Kohlenstoff.

Normal-Cocinalkohol (Kokostalgsäureäther). — $C^{15}H^{30}O^{2}$. — Man erhält diesen Körper ([1]) leicht durch Sättigen einer weingeistigen Lösung der Kokostalgsäure (587) mit trockenem salzsaurem Gas. Der gebildete Aether schwimmt oben auf. Um ihn rein zu erhalten schüttelt man ihn zuerst mit Wasser, dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron. Es ist ein farbloser, dünnflüssiger Körper von angenehmem Reinettengeruch (Bromeis).

Geschlecht Linoleat $R—^{6}O^{2}$.

627. Einbasisches Salz?

Ich habe Bd. I. S. 195 schon angeführt, dass die *trocknenden festen Oele* ein Glycerid enthalten, welches die Eigenschaft besitzt, an der Luft sich schnell zu verharzen und sich von dem Olein der nicht trocknenden Oele dadurch unterscheidet, dass es durch Untersalpetersäure nicht zu Elaïdin erstarrt. Ich werde die feste Säure, welche bei der Verseifung eines dieser trocknenden Oele, des Leinöls ([2]), entsteht, normal-Linoleat (Leinölsäure) nennen.

Normal-Linoleat (Oelsäure des Leinöls). — $C^{15}H^{24}O^{2}$? — Um diese Säure zu erhalten verseift man das Leinöl durch Bleiglätte, behandelt die Seife durch Aether, welcher blos das L. auflöst und das Margarat zurücklässt. Das Blei-L. wird

(1) Bromeis hat darin gefunden: Kohlenstoff 74,8 (alt. At.), Wasserstoff 12,8. Meine Formel erfordert Kohlenstoff 74,3 (neues At.), Wasserstoff 12,4. Die Bromeis'sche Formel ($C^{31}H^{62}O^{4}$) ist unrichtig.

(2) Aus den Versuchen von Sacc geht hervor, dass das Leinöl aus einem Gemenge von Margarin und von einem ölartigen Glycerid besteht, welches dem Oele die Eigenschaft ertheilt den Sauerstoff der Luft so rasch anzuziehen; es erstarrt nicht in der Kälte.

Sacc hat bei der Analyse der Leinölsäure folgende Zahlen erhalten: Kohlenstoff 75,5—75,6, Wasserstoff 10,6—10,7; er berechnet daraus die Formel $C^{46}H^{78}O^{6}$, welche erfordert: Kohlenstoff 76,0, Wasserstoff 10,7. Allein da sie weder durch die Analyse eines andern Salzes noch durch die Reaktionen der Säure unterstützt ist, so kann man eben so gut meine Formel annehmen, deren Richtigkeit ich übrigens nicht verbürge.

durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Masse durch Aether ausgezogen und dieser beim Abschluss der Luft so schnell als möglich verdunstet.

Es bleibt eine hellgelbe, geruchlose Flüssigkeit zurück, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Oels besitzt.

Behandelt man sie durch Salpetersäure, so verharzt sie sich, indem sie sich beträchtlich aufbläht; die Mutterlauge enthält Korksäure, das butterförmige Harz, welches sich unter diesen Umständen bildet, scheint $C^8H^{14}O^2$ zu enthalten und sich ebenfalls durch verlängerten Einfluss der Salpetersäure in Korksäure zu verwandeln (Sacc).

Die Untersuchung dieses Körpers ist übrigens wieder aufzunehmen.

Blei-Linoleat. — Das Blei-L. erhitzt sich schnell beim Verdunsten einer ätherischen Lösung. Es setzt sich ein weisses Pulver ab, während ein gelatinöses, braunes Salz obenaufschwimmt, dessen Geruch an den des Leinöls erinnert. Giesst man die Lösung auf Holz, so ist der gebildete Firniss nicht zähe, wie der des rohen Leinöls, sondern springt wie Gummi, was anzudeuten scheint, dass die gewöhnlichen Oelfirnisse der Margarinsäure ihre Zähheit verdanken (Sacc).

Geschlecht Anthracol $R-^{20}O^2$.

628. Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf normal- oder Nitro-Anthracen:

$$C^{15}H^{12} + O^3 = H^2O + C^{15}H^{10}O^2.$$

Normal-Anthracol. — $C^{15}H^{10}O^2$. — Man hat es noch nicht erhalten.

Nitro-Anthracol (nitrite hydraté d'anthracénose La.). — $C^{15}(H^9X)O^2$. — Lässt man Anthracen mit Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung sieden und lässt die Flüssigkeit erkalten, so erfüllt sie sich nach einigen Stunden mit feinen, durchsichtigen, beinahe farblosen Nadeln.

Dieser Körper ist im Wasser unlöslich; er löst sich besser in Alkohol und im Aether. Er ist schmelzbar und krystal-

lisirt beim Erkalten in Nadeln. Hält man ihn lange geschmolzen so entbindet er einen flockigen, krystallinischen Stoff (1) *(Anthracenus)* und liefert einen Rückstand von Kohle. Bei raschem Erhitzen in einer Glasröhre zersetzt er sich unter Explosion (Laurent).

Das G. Anthracol scheint sich zum G. Anthracen zu verhalten wie das G. Naphtalol zum G. Naphtalen (10te Fam.)

Geschlecht Anemonin $R-^{18}O^6$.

629. Die Normalgattung existirt fertig gebildet in den Blättern von *Anemona Pulsatilla, pratensis* und *nemorosa* (Vauquelin, Heyer).

Normal-Anemonin. — $C^{15}H^{12}O^6$ (Fehling). — Das destillirte Wasser der Anemonen setzt nach einigen Wochen einen krystallinischen Stoff ab, welcher folgende Eigenschaften besitzt; er ist geruchlos, wird gegen 150° weich, ohne vollständig zu schmelzen, indem er Wasser und scharfe Dämpfe ausstösst; der Rückstand ist fest, gelb und zersetzt sich über 300°, indem er Kohle zurücklässt. Man reinigt das A. durch mehrere Krystallisationen aus kochendem Alkohol (Fehling).

Die Krystalle haben die Form von Nadeln; in der Kälte sind sie im Alkohol schwer löslich; Aether und Wasser lösen sie ebenfalls, selbst in der Siedhitze, kaum auf. Die Lösungen sind neutral. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt sie rasch. Salzsäure löst sie auf, ohne sie merklich zu verändern.

In wässrigen Alkalien lösen sie sich leicht mit gelber Farbe auf, indem sie sich in Anemonat verwandeln. Sie erleiden dieselbe Umwandlung durch Contact mit Bleioxyd und sogar von kohlensaurem Silberoxyd. Zersetzt man sie durch ein Gemisch von Mangansuperoxyd und von Schwefelsäure, so liefern sie Ameisensäure.

Chlorgas greift sie leicht in der Wärme an, unter Bildung von HCl und von einem ölartigen flüchtigen Körper.

(1) Laurent hat darin gefunden, Kohlenstoff 79,8—79,4 (alt. Atomg.), Wasserstoff 3,4—3,5 und drückt seine Zusammensetzung durch die Formel $C^{30}H^{10}O^5$ aus. Seine Analysen entsprechen aber eher der Formel $C^{12}H^6O^2$ (Kohlenstoff 79,1 (n. At.), Wasserstoff 3,3).

Geschlecht Anemonat $R-^{16}O^7$.

630. Zweibasisches Salz? Produkt der Einwirkung der Alkalien auf das G. Anemonin:

$$C^{15}H^{12}O^6 + H^2O = C^{15}H^{14}O^7.$$

Normal-Anemonat (Anemonsäure). — $C^{15}H^{14}O^7$? — Versetzt man die Lösung des Anemonins in einem Alkali mit einer Säure, so fällt eine gelbe, gummiartige, im Wasser leicht lösliche Substanz nieder (Fehling).

Doppeltblei-Anemonat (Verbindung von Anemonin und von Bleioxyd). — $C^{15}(H^{12}Pb^2)O^7$ (Fehling). — Lässt man Anemonin mit Wasser und mit Bleioxyd kochen, so bildet sich eine Verbindung, welche leicht im Wasser krystallisirt. Man reinigt sie vom unzersetzten Anemonin durch kochenden Alkohol, welcher das Doppeltblei-A. nicht angreift.

Mit kohlensaurem Silberoxyd liefert das Anemonin ebenfalls eine krystallisirbare Verbindung.

Dieser Gegenstand bedarf übrigens einer genauen Erörterung, denn die Versuche von Fehling und die von Löwig und Weidmann stimmen keineswegs mit einander überein.

Geschlecht Foeniculid $R-^6N^4O^4$.

631. Verbindung des bittern Fenchelöls mit Stickoxyd.

Vierfachstickoxyd-Foeniculid. — $C^{15}H^{24}N^4O^4$. — Leitet man einen Strom von Stickoxydgas in den flüchtigen Theil des bittern Fenchelöls (525), so wird es dick und trübe; durch Zusatz von Alkohol von 0,80 scheidet sich ein weisser, seidenartiger Stoff ab, welchen man durch wiederholtes Waschen mit Weingeist reinigt.

Dieser Stoff ist fest, weiss und krystallisirt in feinen Nadeln. Er zersetzt sich bei 100°, wird gelb und zerstört sich vollkommen bei einer höhern Temperatur. Er ist in Alkohol von 0,80 spec. Gewicht kaum löslich; in Aether löst er sich etwas leichter; am besten jedoch in concentrirter Kalilauge; die Säuren fällen ihn aus dieser Lösung (Cahours).

Sechzehnte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechzehnten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechzehnten Familie und anderer Familien.
Aethalen $R+^{2}$.	Kohlenwasserstoff.	N.-Aethal scheidet unter dem Einfluss des Phosphorchlorids $H^{2}O$ aus und nimmt HCl auf.	?
Ceten R.	Kohlenwasserstoff.	N.-Aethal scheidet $H^{2}O$ aus.	?
Cedren $R-^{8}$.	Kohlenwasserstoff.	N.-Cedrol scheidet $H^{2}O$ aus.	Im natürlichen Cedernöl.
Retinol $R-^{16}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Destillation der Harze.
Retisteren $R-^{18}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Destillation der Harze.
Aethal $R+^{2}O$.	Alkohol.	Einwirkung des Kali's auf normal-Cetin	?
Cetin RO.	Aldehyd.	?	Im Wallrathe.
Cedrol $R-^{6}O$.	?	?	Im natürlichen Cedernöl.
Aethalat RO^{2}.	Einbasisches Salz.	Trockne Destillation des Cetins. Einwirkung des Kali's auf normal-Aethal.	?
Myristalkohol RO^{2}.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Myristinsäure (16te Fam.).
Peucedanin $R-^{16}O^{4}$.	?	?	In der Wurzel von *Peucedanum officinale*.
Haematoxylin $R-^{18}O^{6}$.	?	?	Im Campeschenholz.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechzehnten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechzehnten Familie und anderer Familien.
Haematein $R-{}^{20}O^{6}$.	?	Gleichzeitige Einwirkung der Luft und des Ammoniaks auf Haematoxylin.	?
Quercitrat $R-{}^{14}O^{10}$.	Zweibasisches Salz.	?	In der Quercitronrinde.
Sulfocetat $R+{}^{2}SO^{4}$.	Einbasisches gepaartes Salz.	Normal-Aethal paart sich mit Schwefelsäure.	?
Cyanobenzil $R-{}^{20}N^{2}O^{2}$.	?	?	Verbindung von Blausäure mit Benzil (14te Fam.).
Indigogen $R-{}^{20}N^{2}O^{2}$.	?	?	Einwirkung der Reduktionsmittel auf Indig (8te Fam.).
Indin $R-{}^{20}N^{2}O^{2}$.	?	Einwirkung von Kali auf das G. Isathyd.	?
Hydrindin $R-{}^{18}N^{2}O^{2}$.	?	Einwirkung von Kali auf das G. Indin.	?
Isathyd $R-{}^{20}N^{2}O^{2}$.	?	?	Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Isatin (8te Fam.).
Imasatin $R-{}^{21}N^{3}O^{3}$.	Amid.	?	Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin.
Isamat $R-{}^{19}N^{3}O^{4}$.	Amid, einbasisches Salz.	?	Id.
Iasamid $R-{}^{18}N^{4}O^{3}$.	Amid.	?	Id.
Sulfopurpurat $R-{}^{22}N^{2}SO^{5}$.	Einbasisches gepaartes Salz.	?	Paarung des Indigs (8te Fam.)

a) Stickstofffreie Verbindungen.

Geschlecht Aethalen $R+^2$.

632. Kohlenwasserstoff, mit den GG. Formen, Aceten, Valeren u. s. w. homolog.

Chlor-Aethalen (Cetylchlorür, Cetenhydrochlorat). — $C^{16}(H^{33}Cl)$. — Vermischt man in einer Retorte gleiche Volumtheile von normal-Aethal und von Phosphorchlorid beide in kleinen Stückchen, so tritt bald eine heftige Reaktion ein; beide Körper schmelzen und gerathen ins Sieden, während eine grosse Menge Salzsäure weggeht. Durch Erhitzen der Retorte erhält man Phosphorchlorür und zuletzt Chlor-A. Um diesen Körper zu reinigen destillirt man ihn von neuem mit etwas Phosphorchlorid, wascht ihn dann mit kochendem Wasser und trocknet ihn im luftleeren Raume. Im Falle er noch Salzsäure enthalten würde, müsste man ihn über einer kleinen Menge frisch gebrannten Kalkes rectificiren (Dumas und Peligot).

Geschlecht Ceten R.

633. Kohlenwasserstoff mit den GG. Aetheren, Butyren, Amilen, Oleen, Elaen u. s. w. homolog.

Die Normalgattung bildet sich zu gleicher Zeit wie die Aethalsäure bei der trocknen Destillation des Cetins:

$$2[C^{16}H^{32}O] = C^{16}H^{32} + C^{16}H^{32}O^2.$$

Man erhält sie auch durch Entwässerung des Aethals durch wasserfreie Phosphorsäure:

$$C^{16}H^{34}O = H^2O + C^{16}H^{32}.$$

Normal-Ceten. — $C^{16}H^{32}$. — Um diese Verbindung zu erhalten destillirt man Aethal mehrere Male mit wasserfreier Schwefelsäure (Dumas und Peligot). Man kann ganz einfach das Ceten destilliren und das Produkt durch Kali behan-

deln, welches die Aethalsäure verseift, während das normal-C. oben auf schwimmt (Smith).

Das normal-C. ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche das Papier fleckt. Es siedet gegen 275° und destillirt ohne Veränderung über. Seine Dampfdichte ist gleich 8,007 $= \frac{C^{16}H^{32}}{2}$ gefunden worden.

Es ist im Wasser unlöslich, im Weingeist und in Aether leicht löslich, ohne Reaktion auf Pflanzenfarben. Es besitzt keinen eigenthümlichen Geschmack. Es brennt, wie die fetten Oele, mit einer sehr leuchtenden, weissen Flamme (Dumas und Peligot).

Bei der trockenen Destillation der weinschwefelsauren Salze erhält man einen ölartigen Stoff *(süsses Weinöl, schweres Weinöl)*, woraus Wasser einen Kohlenwasserstoff abscheidet (leichtes Weinöl), welcher ziemlich denselben Siedpunkt wie das normal-C. besitzt. Bei starkem Abkühlen setzen sich aus dieser Flüssigkeit Krystalle ab *(Steoropten des Weinöls)*, welche ebenfalls die Zusammensetzung R besitzen. Wahrscheinlich gehören diese beiden Produkte derselben homologen Reihe an und eines von ihnen ist normal-C. (302).

Durch Destillation von normal-Amylol mit Chlorzink hat Balard ausser dem normal-Amylen C^5H^{10} und dem Paramilen $C^{10}H^{20}$ einen andern Kohlenwasserstoff von aromatischem Geruch erhalten (Metamylen), dessen Siedpunkt zwischen 240 und 280° lag; dieser Siedpunkt ist ungefähr der des normal-C. (1)

Geschlecht Cedren R^{-8}.

634. Kohlenwasserstoff; mit dem G. Cinnamen (441) homolog; existirt fertig gebildet im Cedrenöl und bildet sich auch durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf normal-Cedrol:

$$C^{16}H^{26}O = H^2O + C^{16}H^{24}.$$

Normal-Cedren. — $C^{16}H^{24}$. — Man erhält es leicht durch

(1) Man sehe auch in der *zwanzigsten Familie* das G. *Heveen.*

Behandeln des geschmolzenen normal-Cedrols mit wasserfreier Phosphorsäure, welche man in kleinen Gaben zersetzt um eine zu grosse Temperatur zu vermeiden. Die Phosphorsäure färbt sich schwarz und verwandelt sich in eine pechartige Substanz, während das normal-Cedrol obenaufschwimmt. Man reinigt das Produkt durch mehrere Destillationen über wasserfreier Phosphorsäure.

Diese Flüssigkeit besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher in nichts dem des krystallisirten Cedrenöls gleichkommt. Ihr Geschmack ist zuerst schwach, bald aber wird er stechend und hält lange an. Sie siedet bei 248°; ihr spec. Gewicht ist 0,984 bei 14°,5, ihre Dampfdichte 7,9— $= \frac{C^{16}H^{24}}{2}$

Der flüssige Theil, welchen man durch Auspressen des Cedrenöls erhält, besitzt ziemlich dieselben Eigenschaften wie das normal-C. Sein Geruch ist nur etwas angenehmer (Walter).

Geschlecht Retinol R^{-16}.

635. Kohlenwasserstoff; Produkt der trockenen Destillation der Harze.

Normal-Retinol. — $C^{16}H^{16}$. — Wird Colophonium in Gasapparaten der Rothglühhitze ausgesetzt, so liefert es ausser gasförmigen Kohlenwasserstoffen mehrere Oele, worunter eines bei 238° siedet. Es ist wasserhell, geruch- und geschmacklos, fett anzufühlen. Spec. Gewicht 0,9, Dampfdichte 7,11 $= \frac{C^{16}H^{16}}{2}$.

Es macht auf Papier fette Flecken. Chlor macht es braun und dick. Salpetersäure verwandelt es in eine ölartige, sehr gefärbte Flüssigkeit (Pelletier und Walter).

Geschlecht Retisteren R^{-18}.

636. Kohlenwasserstoff; Produkt der trockenen Destillationen der Harze.

Normal-Retisteren (Metanaphtalin). — $C^{16}B^{14}$. — Das Produkt, welches bei der Destillation der Harze zuletzt über-

geht und welches von den Gasfabrikanten fette Materie genannt worden ist, besteht grösstentheils aus einem festen Kohlenwasserstoff.

Es ist weiss, krystallinisch, geschmacklos und von schwachem Wachsgeruch. Es schmilzt bei 67° und siedet bei 325°. Im Wasser ist es ganz unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in absolutem kochendem Alkohol. Aether, Naphta und Terpenthinöl lösen es noch leichter.

Schwefelsäure verkohlt es in der Wärme. Chlorgas greift es schon in der Kälte an und bildet einen harzartigen Stoff. Salpetersäure verwandelt es auch in eine gelbe harzartige Masse (Pelletier und Walter).

Geschlecht Aethal $R+^2O$.

637. Alkohol, mit den GG. Methol, Alkohol, Amylol homolog. Die Normalgattung entsteht gleichzeitig mit Aethalat, durch Einwirkung von gewässertem Kali auf Wallrath:

$$2[C^{16}H^{32}O] + (KH)O = C^{16}(H^{31}K)O^2 + C^{16}H^{34}O.$$

Normal-Aethal (Cetyloxydhydrat). — $C^{16}H^{34}O$. — Ich habe (75) die Darstellungsmethode dieses Körpers nach Dumas und Peligot schon angeführt.

Es stellt eine weisse, feste, krystallinische Masse dar, welche bei über 48° schmilzt und bei 48° erstarrt. Bei langsamem Erkalten krystallisirt es in glänzenden Blättchen. Aus einer heissgesättigten, weingeistigen Lösung setzen sie sich im krystallinischen Zustande ab. Es ist geruch- und geschmacklos, destillirt ohne Veränderung und geht selbst schon mit den Wasserdämpfen über. Es ist im Wasser unlöslich und lässt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether vermischen (Chevreul).

Erhitzt man es mit Kalikalk bei einer hohen Temperatur, so verwandelt es sich in Aethalat unter Entwicklung von Wasserstoffgas:

$$C^{16}H^{34}O + (KH)O = C^{16}(H^{31}K)O^2 + H^4.$$

Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure zerlegt es sich in der Hitze in Wasser und in normal-Ceten:

$$C^{16}H^{34}O = H^2O + C^{16}H^{32}.$$

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer gepaarten Verbindung auf (G. Sulfocetat).

Durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und von Kali verwandelt sich das Aethalat in Doppeltschwefelkalium-Carbocetat:

$$C^{16}H^{34}O + CS^2 + (KH)O = H^2O + C^{17}(H^{33}K)(OS^2).$$

Geschlecht Ceten RO.

638. Aldehyd, mit den GG. Acetol, Butyrol, Cerin u. s. w. homolog; kommt im Wallrath vor.

Normal-Cetin (äthalsaures Aethol). — $C^{16}H^{32}O$. — Die grossen Stirnknochen des Cachalots (?) enthalten ein eigenthümliches Oel, worin eine weisse, unter dem Namen *Wallrath* oder *Spermaceti* bekannte Substanz, aufgelöst ist, die grösstentheils aus normal-C. besteht. Das Delphinöl enthält diesen Körper ebenfalls.

Um ihn im Zustande der Reinheit darzustellen, behandelt man den gepulverten Wallrath durch Alkohol, um die ölartigen Stoffe auszuziehen und krystallisirt dann den Rückstand aus absolutem und kochendem Alkohol. Man erhält so das normal-C. in perlmutterglänzenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, welche bei 49° schmelzen und beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Masse erstarren.

100 Th. kochenden Alkohols von 0,821 lösen 2,5 Th. normal-C. auf, wovon der grösste Theil beim Erkalten sich wieder absetzt. Absoluter Alkohol und Aether, so wie auch Terpenthinöl und fette Oele lösen mehr davon auf. Bei 360° verflüchtigt es sich ohne Veränderung. Destillirt man aber rasch grössere Mengen von normal-C., so verwandelt es sich vollkommen in Aethalat und in normal-Ceten.

$$2[C^{16}H^{32}O] = C^{16}H^{32}O^2 + C^{16}H^{32}.$$

Zugleich bilden sich als Nebenprodukte, Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und ölbildendes Gas, sie erscheinen erst gegen das Ende der Destillation und rühren offenbar von einer weiteren Zersetzung der erstern Produkte her.

Aus den Versuchen von Smith hat sich ergeben, dass das krystallisirte C. vollkommen frei von Olein und von Margarin ist.

Behandelt man es mit wässrigem Kali, so liefert es normal-Aethal und Kalium-Aethalat. Da aber das normal-Aethal sich unter dem Einfluss des Kali's selbst in Aethalat umwandelt, so würde man wahrscheinlich bei einer höhern Temperatur nichts als Aethalat und Wasserstoffgas erhalten:

$$C^{16}K^{32}O + (KH)O = C^{16}(H^{31}K)O^2 + H^2.$$

Salpetersäure greift das C. unter Entbindung von salpetrigen Dämpfen nur langsam an. Setzt man die Reaktion mehrere Tage lang fort, so erhält man eine schmierige Masse, welche den Geruch der ranzigen Butter besitzt und nach und nach ebenfalls verschwindet. Es bilden sich unter diesen Umständen dieselben Säuren, welche man mit Talg, Wachs und im Allgemeinen mit den fetten Körpern enthält.

Geschlecht Cedrol $R^{-6}O$.

639. *Normal-Cedrol* (festes Cedrenöl). — $C^{16}H^{26}O$. — Das rohe Cedrenöl stellt eine weisse krystallinische Masse dar, welche durch den Farbstoff der virginischen Ceder roth gefärbt ist. Man befreit es durch Destillation und durch Auspressen in einem Tuche von den fremden Beimischungen und besonders von dem flüssigen Oele. Man muss jedoch das Produkt noch aus gewöhnlichem Alkohol krystallisiren, welcher das flüssige Oel leichter auflöst und in der Mutterlauge zurückhält (Walter).

Das normal-C. stellt eine krystallinisch glänzende Masse von merkwürdiger Schönheit dar. Sein Geruch ist aromatisch, sein Geschmack kaum bemerkbar. Es schmilzt bei 74° und

siedet bei 282°. Seine Dampfdichte ist gleich 8,4 $= \frac{C^{16}H^{26}}{2}$ gefunden worden.

Es löst sich schwer im Wasser auf, leicht im Aether, woraus es sich beim Erkalten in krystallinischen, seideglänzenden Nadeln absetzt.

Destillirt man es mit wasserfreier Phosphorsäure, so zerlegt es sich in Wasser und in normal-Cedren:

$$C^{16}H^{26}O = H^2O + C^{16}H^{24}.$$

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid erhält man einen aromatisch riechenden noch nicht analysirten Körper.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit ihm und bildet ein gelbes Oel (Walter).

Geschlecht Aethalat RO^2.

640. Einbasisches Salz, mit den GG. Formiat, Acetat, Butyrat, Valerat, Caproat, Margarat, Stearat u. s. w. homolog.

Es entsteht durch Einwirkung der Alkalien auf die GG. Aethal (632) und Cetin (633).

Es bildet sich auch zugleich mit Acetat und mit Wasserstoffgas beim Schmelzen der Oelsäure oder Elaïdinsäure mit Kalihydrat:

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2(KH)O = C^{16}(H^{31}K)O^2 + C^2(H^3K)O^2 + H^2.$$

Normal-Aethalat (Aethalsäure, Palmitinsäure, Cetylsäure). — $C^{16}H^{32}O^2$. — Man findet diese Säure oft fertig gebildet im Palmöl, besonders wenn es schon sehr alt ist. Auf künstlichem Wege kann man es durch verschiedene Methoden darstellen.

Vermischt man 1 Th. Aethal mit fünf oder sechs Theilen Kalikalk und erhitzt das Gemisch bei ungefähr 210 oder 220° in einem Metallbade, so bildet sich Aethalat unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Bei Anwendung von ungefähr 20 Gr. Aethal dauert die Gasentwicklung mehrere Stunden lang fort. Man löst das Aethalat im Wasser auf und fällt das normal-A. durch Salzsäure. Um es zu reinigen kocht man es mit Baryt-

wasser, dampft es zur Trockne ab, nimmt wieder durch Alkohol auf um das etwa noch vorhandene Aethal auszuziehen und zersetzt das Baryum-Aethalat von neuem durch Salzsäure (Dumas und Stass).

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man Cetin der trocknen Destillation unterwirft, das Produkt durch Kali verseift, den obenaufschwimmenden Kohlenwasserstoff abgiesst und die Seife durch Salzsäure zersetzt (Smith).

Mit Oelsäure kann man das normal-A. auf folgende Weise darstellen. Man erhitzt diese Säure in einer silbernen Schaale mit einem geringen Ueberschuss von Aetzkali und einigen Tropfen Wasser. Zu der gebildeten Seife gibt man nun eine neue Menge Kali, beiläufig doppelt so viel als die angewandte Oelsäure beträgt und erwärmt das Gemisch gelinde um das Kali zu schmelzen. Das verdunstete Wasser wird von Zeit zu Zeit durch einige Tropfen hinzugegossenen Wassers ersetzt, damit sich die Temperatur nicht zu hoch steigert. Bei sorgfältig ausgeführter Operation wird die Masse nicht schwarz und nimmt eine gelbe Färbung an. Sobald das Gemisch die Temperatur des schmelzenden Kali's erreicht hat so erfolgt eine Entwicklung von Wasserstoffgas, welche während der ganzen Dauer der Operation fortfährt. Man nimmt dann das Feuer rasch weg und wirft die noch heisse Masse ins Wasser, welches einen grossen Theil des freien Kali's auflöst. Wenn man nicht zu viel Wasser anwendet, so wird die Lauge so concentrirt, dass die Seife obenaufschwimmt, ohne sich aufzulösen. Man giesst sie ab, löst sie im Wasser auf und scheidet sie durch Zusatz von Kochsalz wieder ab. Zuletzt zersetzt man die Lösung der gereinigten Seife durch Salzsäure (Varrentrapp).

Um das normal-A. mit Palmöl darzustellen wird dieses mit Kali oder mit Natron verseift und die Seife durch Salzsäure oder durch Weinsäure zersetzt. Man löst das ausgeschiedene Gemisch von Salzsäure und von Aethalsäure im Alkohol auf und stellt die Lösung zum Krystallisiren hin. Die erhaltenen Krystalle werden durch Filtrirpapier ausgedrückt und diese

Operation mehrere Male wiederholt bis die Oelsäure ganz in der Mutterlauge zurückgeblieben ist (Fremy, Stenhouse).

Das Palmöl enthält oft ein Drittel von seinem Gewicht freier Aethalsäure, und dieser Gehalt an freier Säure nimmt mit seinem Alter zu. Das darin vorkommende Glycerid *(Palmitin)* wird nehmlich durch den Contakt der Luft und der Feuchtigkeit nach und nach zersetzt und das Glycerin und die Aethalsäure werden frei ([1]).

Das normal-A. ist ein fester farbloser Körper, geschmack- und geruchlos und leichter als Wasser. Schmilzt man ihn bei einer gelinden Hitze so erstarrt er bei 55° zu feinen, glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Er ist im Wasser unlöslich und löst sich mit grosser Leichtigkeit im Alkohol und im Aether auf.

Concentrirte Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer festen Masse. Aus verdünnten Lösungen krystallisiren feine Nadeln, denen ähnlich, welche man bei langsamem Erkalten der geschmolzenen Säure erhält. Hat man ihn auf 250° erwärmt, so krystallisirt er aus Alkohol in kleinen, sehr harten Krystallen (Fremy). Erhitzt man ihn in einer kleinen Schaale über freiem Feuer so siedet er und verflüchtigt sich ohne Rückstand (Dumas und Stass).

Alle A. mit Ausnahme der alkalischen sind im Wasser unlöslich. Man bereitet sie durch doppelten Austausch mit einer alkoholischen Lösung von Kalium- oder Natrium-A. und einem im Weingeist aufgelösten Salz.

(1) Nach den Versuchen von Stenhouse enthält das Palmöl nur einige Procente *Palmitin*. Da dieser Körper in kochendem Alkohol beinahe unlöslich ist, so kann man ihn durch dieses Auflösungsmittel von den in dem Oele enthaltenen freien Säuren trennen. Er schmilzt bei 48° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsähnlichen, halbdurchsichtigen Masse. Aether löst ihn in allen Verhältnissen auf.

Bei der trockenen Destillation liefert er Acrolein, aber keine Fettsäure. Er enthält $C^{35}H^{66}O^{4}$ und liefert bei der Verseifung:

$$C^{35}H^{66}O^{4} + 2(KH)O + H^{2}O = 2[C^{16}(H^{31}K)O^{2}] = C^{3}H^{8}O^{3}.$$

Derselbe Körper ist nach Rochleder ein Bestandtheil der Caffeebohnen.

Ammoniak-Aethalat (palmitinsaures Ammoniak. — $C^{16}(H^{31}K)O^2$. — Schmilzt man Aethalsäure über kohlensaurem Kali so entbindet sich die Kohlensäure und es bildet sich Kalium-A. Durch Behandeln der Masse mit kochendem Alkohol erhält man eine Lösung von Kalium-Aethalat, welches sich beim Erkalten dieses Salz im krystallinischen Zustande absetzt.

Es ist weiss und perlmutterglänzend. Es wird durch viel Wasser zersetzt; in einer kleinen Menge löst es sich unverändert auf. Alkohol nimmt es ebenfalls auf; Aether lässt es ungelöst zurück. Es schmilzt ohne Zersetzung (Dumas und Stass).

Natrium-Aethalat. — Es krystallisirt in breiten, perlmutterglänzenden Tafeln und zersetzt sich viel leichter durch Wasser als das vorhergehende Salz.

Baryum-Aethalat. — Weisser Niederschlag.

Blei-Aethalat. — Weisser, sehr schmelzbarer Niederschlag.

Silber-Aethalat (palmitinsaures Silberoxyd). — $C^{16}(H^{31}Ag)O^2$. — Weisser, schwer löslicher Niederschlag, welcher sich leicht zersetzt.

Vierfachchlor-Aethalat (Chlorpalmitinsäure). — $C^{16}(H^{28}Cl^4)O^2$. — Lässt man unter dem Einfluss der Hitze und des Sonnenlichtes Chlor auf normal-A. einwirken, so erhält man eine Reihe von gechlorten Säuren, welche dasselbe basische Vermögen zu besitzen scheinen, wie das des normal-A. Die ersten sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die letzten sind hart und durchsichtig wie ein Harz. Die beständigste Verbindung, welche sich immer beim Durchleiten eines Stromes von Chlorgas in geschmolzenes normal-A. bildet, ist Vierfachchlor-A. (Fremy).

Geschlecht Myristalkohol RO^2.

641. Einalkoholischer Aether, mit dem G. Aethalat isomer, mit den GG. Formomethol, Formalkohol, Acemethol, Acetalkohol, Butyralkohol, Margaralkohol, Stearalkohol u. s. w. homolog.

Normal-Myristalkohol (Myristinsäureäther). — $C^{16}H^{32}O^{2}$. — Man erhält diesen Aether durch das gewöhnliche Verfahren, d. h. das Einleiten eines Stromes von salzsaurem Gas in eine kochende Auflösung von Myristinsäure im Alkohol. Er stellt eine durchsichtige, farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von 0,864 spec. Gewicht dar. Er ist in der Wärme im Alkohol und im Aether auflöslich und zersetzt sich durch Alkalien, wie die gewöhnlichen Aetherarten (Playfair).

Geschlecht Peucedanin $R-^{16}O^{4}$.

642. Natürliches Produkt, dessen chemische Beziehungen noch unbekannt sind.

Normal-Peucedanin. — $C^{16}H^{16}O^{4}$ (Erdmann, Zöppritz). — Zieht man die Wurzel von *Peucedanum officinale* durch Alkohol aus, so erhält man ein Extrakt, aus welchem sich durchsichtige, farblose, leichte, glänzende, zu Büscheln vereinigte Säulen absetzen. Dieser Körper schmilzt bei 60°. Er ist im Wasser, in der Kälte und in der Wärme auflöslich, in kaltem Alkohol löst er sich schwer, leichter in kochendem. Die Lösung besitzt einen scharfen, lange anhaltenden Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Das P. ist in Aether und in fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich. Es löst sich in wässrigen Alkalien und die Säuren fällen es aus dieser Lösung (Erdmann).

Kupfer-Peucedanin. — $C^{16}(H^{15}Cu)O^{4}$. — Die weingeistige Lösung des normal-P. wird durch einige Metallsalze z. B. durch essigsaures Bleioxyd und durch essigsaures Kupferoxyd gefällt. Das Kupfersalz hat Erdmann 45,3—44,2 pCt. Kupferoxyd geliefert (1).

Geschlecht Haematoxilin $R-^{18}O^{6}$.

643. Die Normalgattung existirt fertig gebildet im Campechenholz (*Haematoxylon campechianum*).

(1) Meine Formel entspricht 44,2 pCt. Kupferoxyd.

Normal-Haematoxylin (Haematin). — $C^{16}H^{14}O^{6} + 2$ aq. (1).

Um diesen Körper zu erhalten pulvert man das Extrakt des Campechenholzes, so wie es im Handel vorkommt, vermischt es mit viel Quarzsand, um das Zusammenbacken der gepulverten Menge zu verhindern und digerirt es mehrere Tage lang mit 5 bis 6 Mal seinem Volum Aether, indem man das Gemisch von Zeit zu Zeit schüttelt. Der Aether nimmt dann das H. auf, so wie auch eine gewisse Menge anderer Substanzen und färbt sie gelbbraun. Man giesst die Lösung ab, entfernt den Aether durch Destillation, bis die Flüssigkeit sirupdick geworden, und nachdem man den Rückstand mit Wasser vermischt hat, lässt man ihn in einem lose verschlossenen Gefässe stehen. Ohne Zusatz von Wasser würde die Flüssigkeit zu einer gummiartigen Masse eintrocknen; bei gehöriger Verdünnung mit Wasser hingegen krystallisirt das H. nach einigen Tagen. Man wascht die Krystalle mit kaltem Wasser und befreit sie durch Ausdrücken zwischen Filtrirpapier von der anhängenden Mutterlauge. Durch freiwilliges Verdunsten liefert die mit dem Waschwasser vermischte Mutterlauge eine neue Menge von Krystallen (Chevreul, Erdmann).

Das normal-H. krystallisirt in rechtwinkligen, vierseitigen Säulen, deren Seitenkanten regelmässig abgestumpft sind und in symetrisch aufgesetzte Flächen auslaufen. Die Krystalle enthalten 16,5 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser, welches sie beim Trocknen im luftleeren Raume verlieren. Lässt man in einer verschlossenen Flasche eine in der Siedhitze gesättigte Lösung

(1) Erdmann stellt für getrocknetes und krystallisirtes Haematoxylin Formeln auf, welche mir unrichtig scheinen, nehmlich: $C^{40}H^{34}O^{15}$, $C^{40}H^{34}O^{15} + 8$ aq. und $C^{40}H^{34}O^{15} + 3$ aq. Die Formeln, welche ich annehme, erfordern folgende Zahlen:

	Bei 100° getrock. Haem.	Doppeltgewäss. Haem.	Einfachgew. Haem.
	Berechnet, gefunden	Berechnet, gefunden	Berechnet, gefunden
Kohlenst.	63,6 — 63,5	55,0 — 53,8	60,0 — 59,7
Wasserst.	4,6 — 4,7	5,3 — 5,8	5,0 — 5,0

Meine Formeln für das trockne und das einfach gewässerte H. stimmen vollkommen mit den Versuchen von Erdmann überein. Das H. ist übrigens sehr schwer zu verbrennen.

von H. erkalten, so setzt sich dieser Körper nach geraumer Zeit in körnigen, unbestimmbaren und zu harten Krusten vereinigten Krystallen ab, welche 6,5 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Die Farbe der Krystalle von Haematoxylin ist je nach ihrer Grösse strohgelb oder honiggelb; in feinem Pulver ist diese Substanz farblos oder schwach gelblich. Sie löst sich nur langsam und in geringer Menge in kaltem Wasser auf; Luft und Sauerstoff verändern diese Lösung nicht, allein die geringste Spur von Ammoniak in der Luft reicht hin um die Krystalle rothgelb zu färben. Es bildet sich unter diesen Umständen Doppeltammoniak-Haematein:

$$C^{16}H^{14}O^{6} + O + 2NH^{3} = H^{2}O + C^{16}H^{12}O^{6},2NH^{3}.$$

Es löst sich in Aether und in Alkohol auf. Ist die ätherische Lösung wasserfrei, so bleibt das H. nach dem Verdunsten dieses Auflösungsmittels in Form einer gummiartigen Masse zurück. Am Lichte wird die Lösung ebenfalls gelb.

In der Wärme schmilzt das H. in seinem Krystallwasser; bei einer höhern Temperatur verkohlt es sich vollkommen.

Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure greift es kaum an.

Salpetersäure greift es in der Kälte unter heftigem Aufbrausen an und bildet Oxalsäure.

Chlorgas verwandelt es in eine braune, unkrystallisirbare Substanz.

Barytwasser gibt mit einer Lösung von H. in luftfreiem Wasser einen weissen oder hellbraunen Niederschlag, welcher an der Luft bald dunkelblau und später rothbraun wird.

Kali ertheilt der Lösung des H. eine violette Färbung, bei Berührung der Luft wird diese Farbe nach und nach purpurroth, dann braungelb und zuletzt schmutzig braun. Eine weingeistige Lösung von H. gibt mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol dunkelblaue Flocken.

Neutrales oder überbasisches, essigsaures Bleioxyd liefert einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft rasch blau wird. Salpetersaures Silberoxyd wird selbst bei niedriger

Temperatur beinahe augenblicklich reducirt. Goldchlorid ist in demselben Falle (Erdmann).

Geschlecht Haematein $R-^{20}O^6$.

644. Produkt der gleichzeitigen Einwirkung von Wasser und von Ammoniak auf Haematoxylin.

Normal-Haematein. — $C^{16}H^{12}O^6$. — Bringt man Haematoxylin unter eine Glocke worunter man zugleich eine Schaale mit flüssigem Ammoniak stellt, so nimmt es eine tiefpurpurrothe Farbe an, erleidet aber keine vollständige Umwandlung. Um eine solche zu bewirken, verfährt man am besten auf folgende Weise. Beiläufig 20 Gr. werden in eine Schaale mit einer gehörigen Menge flüssigen Ammoniaks behandelt und die Masse umgerührt bis sich alles aufgelöst hat; so lange noch Haematoxylin im Ueberschuss vorhanden ist kann man die Auflösung dieses Körpers durch gelindes Erwärmen befördern. Man lässt dann die Flüssigkeit einige Zeit lang an der Luft stehen, indem man das Ammoniak, so wie es verdunstet, wieder nachgiesst. Man muss jedoch vermeiden einen Ueberschuss anzuwenden. Bei einer gehörigen Dosis von Ammoniak nimmt die Flüssigkeit eine dunkelkirschrothe Färbung an und setzt körnige Krystalle von Doppeltammoniak-H. ab. Man sammelt diese Krystalle rasch auf einem Filter und wascht sie mit kaltem Wasser. Die Mutterlauge wird durch sehr wenig Essigsäure gefällt um das normal-H. abzuscheiden (1). Lässt man die Mutterlauge, woraus sich das Doppeltammoniak-H. abgesetzt hat, an der Luft stehen, so trocknet sie zu einer grün-

(1) Ich kann Erdmann's Formel für diesen Körper nicht annehmen. Dieser Chemiker hat folgende Resultate erhalten:

	norm.-Haemat. Berechnet, gefunden	Doppeltamm. Haem. Berechnet, gefunden	Vierfachblei-Haem. Berechnet, gefunden
Kohlenst.	64,0 — 62,7	57,4 — 56,3	31,5 — 31,4
Wasserst.	4,0 — 4,2	5,3 — 5,2	1,3 — 1,8

Der Wasserstoff stimmt überall, der Kohlenstoff ist etwas zu niedrig in den Analysen des normal-H. und des Doppeltammoniak-H Dieser Unterschied lässt sich leicht durch die Schwierigkeit erklären mit welcher dieser Körper krystallisirt.

schwarzen, metallglänzenden Masse ein, welche nur aus normal-H. besteht, welches alles Ammoniak verloren hat (Erdmann).

Das frischgefällte normal-H. ist ein voluminöser, braunrother Niederschlag, dem Eisenoxydhydrat ähnlich. Beim Austrocknen wird es dunkelgrün und erhält Metallglanz; das feinzertheilte Pulver ist roth.

Es löst sich nur langsam in kaltem Wasser auf. Kochendes Wasser löst es besser. Dampft man eine in der Siedhitze gesättigte Lösung rasch ab, so bedeckt sie sich mit grünen, glänzenden Blättchen, welche beim Umrühren untersinken und nach und nach durch andere ersetzt werden. Bisweilen gesteht es auch zu einer gelatinösen Masse, welche glimmerartige, krystallinische Blättchen liefert, wenn man sie mit Wasser anrührt.

Alkohol löst es ebenfalls auf; Aether löst es kaum.

Es verkohlt sich in der Hitze.

Kali löst es mit blauer Farbe auf; an der Luft wird diese Lösung braun.

Ammoniak löst es zu einer schön purpurrothen Flüssigkeit auf, welche an der Luft ebenfalls braun wird. Mineralsäuren lösen es ebenfalls mit rothbrauner Färbung auf; Essigsäure weniger leicht.

Schwefelwasserstoff entfärbt das H., verwandelt es aber nicht in Haematoxylin (Erdmann).

Doppeltammoniak-Haematein (haemateinsaures Ammoniak). — $C^{16}H^{12}O^{6},2NH^{3}$. — Diese Verbindung erscheint dem blosen Auge als ein schwarz-violetter Körper. Unter dem Mikroskope erscheinen die Körner als vierseitige, durchsichtige und violette Säulen.

Das Doppeltammoniak-H. löst sich im Wasser leicht mit tiefpurpurrother Farbe auf; mit Alkohol gibt es eine rothbraune Lösung, welche durch Zusatz von Wasser purpurroth wird.

Erwärmt man es auf 100°, so verliert es Ammoniak; man ist daher genöthigt, es bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure zu trocknen und selbst in diesem Falle zersetzt

es sich bisweilen. Lässt man seine Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen, so verliert sie alles Ammoniak und es bleibt normal-H. zurück.

Das Doppeltammoniak-H. gibt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge; mit Bleizucker einen dunkelblauen Niederschlag, mit Chlorbaryum eine dunkelpurpurrothe Färbung, welche an der Luft bald schmutzig braun wird; salpetersaures Silberoxyd wird reducirt; mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein blauvioletter Niederschlag, mit Zinnchlorür ein violetter. Quecksilberchlorid wird nicht gefällt.

Kali löst das Doppeltammoniak-H. unter Entwicklung von Ammoniak auf.

Vierfachblei-Haematein. — $C^{16}(H^8Pb^4)O^6$. — Vermischt man neutrales, essigsaures Bleioxyd mit einer Lösung von Doppeltammoniak-H., so bildet sich ein dunkelblauer Niederschlag und die Flüssigkeit wird sauer. Wascht man den Niederschlag lange an der Luft, so zersetzt er sich nach und nach (Erdmann).

Geschlecht Quercitrat $R_^{14}O^{10}$.

645. Zweibasisches Salz; fertig gebildet in *Quercus nigra* L.

Normal-Quercitrat (Quercitrinsäure, Quercitrongelb). — $C^{16}H^{18}O^{10}$ (Bolley). — Man erhält es durch Ausziehen der Wurzel mit Alkohol von 0,84 in einem Deplacirapparate, Fällen des Gerbstoffs durch Kalk oder Leim und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit. Man reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Es stellt ein gelbes, krystallinisches, chromgelbes Pulver dar, geruchlos, von bitterm Geschmack und saurer Reaktion. Es löst sich in 400 Th. kochenden Wassers, und in viel weniger absolutem Alkohol. Die Lösung wird an der Luft nach und nach braun. Sie sättigt die Alkalien.

Unter dem Einfluss der Hitze liefert es ein gelbes Sublimat und einen Rückstand von Kohle. Mit einem Gemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure liefert es Ameisensäure.

Doppeltblei-Quercitrat. — $C^{16}(H^{16}Pb^{2})O^{10}$ (Bolley). – Um es zu erhalten fällt man eine alkoholische Lösung von normal-Q. durch weingeistigen Bleizucker.

Geschlecht Sulfocetat $R+^{2}SO^{4}$.

646. Einbasisches gepaartes Salz; mit den GG. Sulfomethylat, Sulfovinat, Sulfamilat u. s. w. homolog. Produkt der Paarung des Aethals (637) mit Schwefelsäure.

Normal-Sulfocetat (Cetylschwefelsäure, doppeltschwefelsaures Cetyloxyd). — $C^{16}H^{34}SO^{4}$. — Wird Aethal in der Kälte mit wasserfreier Schwefelsäure digerirt, so findet keine Reaktion statt; allein beim Erwärmen auf dem Wasserbade und bei fleissigem Umrühren verbinden sich beide Körper und es bildet sich normal-S.

Kalium-Sulfocetat. — $C^{16}(H^{33}K)SO^{4}$. — Löst man das vorhergehende Produkt im Alkohol auf und sättigt es durch weingeistiges Kali, so bildet sich schwefelsaures Kali, welches niederfällt und es bleibt Kalium-S. nebst dem überschüssigen Aethal in Auflösung. Aus der filtrirten und abgedampften Flüssigkeit krystallisirt das Kalium-S. Durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol trennt man eine Spur von schwefelsaurem Kali und lässt dann das Produkt zum zweiten Male krystallisiren. Die gebildeten Krystalle bestehen aus Kalium-S., dem noch etwas Aethal beigemischt ist, wovon man es durch Aether befreit (Dumas und Peligot).

Das Kalium-S. krystallisirt in schneeweissen perlmutterglänzenden Blättchen.

(b) **Stickstoffhaltige Verbindungen.**

Geschlecht Cyanobenzil $R-^{20}N^{2}O^{2}$.

647. Produkt der Verbindung der Blausäure mit normal-Benzil (604 Mod. α):

$$C^{14}H^{10}O^{2} + 2CHN = C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}.$$

Normal-Cyanobenzil (blausaures Benzil). — $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}$.

— Löst man Benzil in kochendem Alkohol auf und giesst beiläufig eine gleiche Gewichtsmenge beinahe wasserfreier Blausäure zu, so krystallisiren aus dem Gemisch nach und nach rhombische, schneeweisse, ziemlich glänzende Tafeln. Diese Krystalle haben ein glasartiges Aussehen, schmelzen in der Hitze indem sie sich zersetzen und einen Rückstand von normal-Benzil hinterlassen. Weder kochendes Wasser, noch concentrirte und kochende Salzsäure verändern sie. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak oder mit Salpetersäure hinterlassen sie normal-Benzil (Zinin).

Giesst man weingeistiges, salpetersaures Silberoxyd zu einer alkoholischen Lösung dieser Krystalle, so fällt Cyansilber nieder und die Mutterlauge liefert Krystalle von normal-Benzil. Erwärmt man die weingeistige Lösung des normal-C. mit Quecksilberoxyd, so erhält man metallisches Quecksilber und man bemerkt sehr deutlich einen Geruch nach Benzoëäther.

Geschlecht Indigogen $R-^{20}N^2O^2$.

648. Produkt der Einwirkung reducirender Körper auf normal-Indig (463).

Der Saft verschiedener Gattungen der GG. *Indigofera, Nerium, Isatis, Polygonum* u. s. w. enthält eine farblose Substanz in Auflösung, welche die Eigenschaft besitzt, an der Luft blau zu werden und welcher diese Pflanzen ihre färbenden Eigenschaften verdanken. In Amerika und in Ostindien sammelt man die Blätter der Indigpflanzen und überlässt sie im Wasser der Gährung; auf diese Art setzt sich der farblose und lösliche Stoff so wie er blau wird in der Flüssigkeit ab, begleitet von mehreren fremden Beimischungen. Das ist der im Handel vorkommende Indig.

Normal-Indigogen (weisser, reducirter Indig). — $C^{10}H^{12}N^2O^2$. — Dieser Körper war nie analysirt worden bis vor einigen Jahren Dumas seine Zusammensetzung ermittelte. Um ihn vollkommen rein zu erhalten musste er eine Menge Vorsichtsmaasregeln anwenden, denn dieser Körper wird an der Luft leicht blau und verwandelt sich in Indig.

Ohne hier in eine ausführliche Beschreibung der Operation einzugehen werde ich das allgemeine Verfahren in der Kürze angeben. Der blaue Indig wird mit einem Gemisch von Kalk und von Eisenvitriol in ein Fässchen gebracht, wovon die Luft vollkommen abgeschlossen ist. Sobald die Reduktion vollständig ist wird die Flüssigkeit, beim Abschluss der Luft, mit verdünnter und kochender Salzsäure gefällt und das mit wohlausgekochtem Wasser gewaschene Produkt wird unter der Luftpumpe getrocknet.

Wird das so dargestellte normal-I. der Luft dargeboten, so wird seine Oberfläche rasch blau. Es bedarf jedoch mehrerer Tage bevor die ganze Masse blau geworden. Erhitzt man es an der Luft, so wird es schnell blau und stösst purpurrothe Dämpfe aus. Im luftleeren Raume erscheinen die blauen Dämpfe ebenfalls (Dumas).

Es ist geruch- und geschmacklos, ohne Reaktion auf Pflanzenfarben; im Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich, in alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich, ohne sie zu neutralisiren. Es löst sich mit gelber Farbe in Alkohol und in Aether auf.

Alle Lösungen des normal-I. setzen an der Luft Indig in Form eines blauen Pulvers ab:

$$C^{16}H^{12}N^2O^2 + O = H^2O + 2C^8H^5NO.$$

649. *Normal-Indigogen.* — Die alkalischen Lösungen des normal-I. werden durch Metalllösungen gefällt; die farblosen Niederschläge werden an der Luft blau. Trocken erhitzt liefern sie krystallinische Niederschläge (Berzelius, Runge).

Wahrscheinlich geben die durch leicht reducirbare Metalle gebildeten I. unter diesen Umständen blauen Indig. Wenigstens weiss man, dass die Kupfer- und Blei-I. bei der Destillation Purpurdämpfe entbinden.

Geschlecht Indin $R^{20}N^{-2}O^2$.

650. Mit dem G. Indigogen isomer; es bildet sich zu

(1) *Ann. de Chim. et de Phys. Nouvelle série* t. II. p. 208.

gleicher Zeit mit dem G. Isatin oder Isatat bei der Einwirkung der Hitze auf die Gattungen des G. Isathyd (652):

$$3[C^{16}H^{12}O^{2}O^{4}] = C^{16}H^{12}N^{2}O^{2} + 4C^{8}H^{5}NO^{2} + 2H^{2}O.$$

Normal-Indin (Indinsäure). — $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}$. — Um diesen Körper zu erhalten reibt man Doppeltschwefel-Isathyd mit concentrirter Kalilauge in einem Mörser zu einem Teig an, gibt nach und nach einige Tropfen Kali zu und nach fünf bis sechs Minuten, so bald die Masse anfängt eine rosenrothe Farbe zu bekommen, giesst man nach und nach, unter fleissigem Umrühren, Alkohol zu. Man fährt so fort, bis der Brei dunkelrosenroth geworden ist. Dann verdünnt man ihn mit Alkohol, filtrirt, wascht den Rückstand mit Alkohol und zuletzt mit Wasser aus. Das Produkt wird in einer sehr concentrirten Kalilauge aufgelöst; es bilden sich dann schwarze Nadeln von Kalium-I., welche man mit absolutem Alkohol wascht und durch einige Tropfen schwacher Salzsäure zersetzt. Die Krystalle verwandeln sich nach und nach in reines, pulverförmiges normal-I.

Dieser Körper ist schön dunkelrosenroth. Er ist im Wasser unlöslich, Alkohol und Aether lösen in der Siedhitze nur eine kleine Menge davon auf. Beim Erhitzen bläht er sich auf, sobald er ins Schmelzen geräth; es sublimiren sich Nadeln und es bleibt ein Rückstand von Kohle.

Kochende Salpetersäure zersetzt ihn. Kali verwandelt ihn in schwarze Krystalle von Kalium-I. Erhitzt man das Gemisch länger, so bildet sich Kalium-Hydrindinat.

Schwefelsäure löst ihn zu einer rothen Flüssigkeit auf. Wasser scheidet ihn unzersetzt aus dieser Lösung.

Brom entbindet H*Br* daraus und verwandelt ihn in Vierfachbrom-I. (Laurent).

Kalium-Indin (indinsaures Kali). — $C^{16}(H^{11}K)N^{2}O^{2}$? — Giesst man eine etwas warme und sehr concentrirte Kalilösung über normal-I., welches man mit Alkohol angefeuchtet hat, so bildet sich eine Lösung, welche nach und nach zu einem Brei von schwarzen Krystallen gesteht. Dieses Salz ist sehr un-

beständig. Wasser zersetzt es augenblicklich beinahe vollständig; der Rückstand wird rosenroth und das Wasser enthält nur wenig Kalium-I. in Auflösung. Neutralisirt man die Lösung durch eine Säure so bildet sich ein rosenrother Niederschlag von normal-I. (Laurent).

Die Lösung dieser schwarzen Krystalle verwandelt sich beim Sieden in Kalium-Hydrindinat:

$$C^{16}(H^{11}K)N^2O^2 + H^2O = C^{16}(H^{13}K)N^2O^3.$$

Doppeltchlor-Indin (Chlorindin). — $C^{16}(H^{10}Cl^2)N^2O^2$? — Erdmann hat diesen Körper durch Behandeln des Doppeltchlor-Isathyds durch Kali erhalten. Es ist ein pulverförmiger, violetter Körper, welcher im Wasser, Alkohol und in Salzsäure unlöslich, in Kali löslich ist.

Vierfachbrom-Indin (Doppeltbrom-Indin). — $C^{16}(H^8Br^4)N^2O^2$? — Man kann es mit normal-I. und mit Brom erhalten. Es ist ein violettschwarzes, im Alkohol und im Aether schwer lösliches Pulver. Mit Kali behandelt, nimmt es eine schwarze Färbung an, die ins Gelbe übergeht, wenn man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit kochen lässt (Laurent).

Doppeltnitro-Indin (Nitrindin). — $C^{16}(H^{10}X^2)N^2O^2$? — Violettrothes Pulver, welches sich in Kali mit tiefbrauner Farbe löst. Laurent hat es durch Kochen von normal-I. mit Salpetersäure erhalten.

Geschlecht Hydrindin $R-^{18}N^2O^3$.

651. Unter dem Einfluss von kochendem Aetzkali nimmt Kalium-Indin H^2O auf (?) und verwandelt sich in Kalium-Hydrindin:

$$C^{16}(H^{11}K)N^2O^2 + H^2O = C^{16}(H^{13}K)N^2O^3.$$

Normal-Hydrindin. — $C^{16}(H^{14}N^2)O^3$? — Erwärmt man gelinde ein Gemisch von wässrigem Kali und von normal-I., welches man mit Alkohol angefeuchtet hat, so bilden sich schwarze Krystalle von Kalium-I. Bei längerem Erhitzen verschwindet die schwarze Farbe wieder und beim Erkalten setzen

sich seidenartige gelbe Nadeln von Kalium-H. ab. Wasser zersetzt sie, indem es normal-H. abscheidet.

Man erhält diesen Körper auch durch Einwirkung von Kali auf normal-Isathyd und auf Schwefel-Isathyd; es bildet sich zugleich Isatat (652).

Das normal-H. krystallisirt in kleinen, kurzen, durchsichtigen, hellgelben Säulen. Es ist im Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol etwas löslich.

Erhitzt man es auf 300°, so wird es violettbraun, verliert Wasser und verwandelt sich in normal-Indin.

Kalium-Hydrindin. — $C^{16}(H^{13}K)N^2O^3$? — Behandelt man normal-H. in der Wärme durch Kali, so löst es sich auf. Beim Erkalten setzt sich das Kalium-H. in seidenartigen Nadeln ab. Gibt man Alkohol zu, so lösen sich diese Nadeln auf; allein durch Zusatz von Wasser setzen sich wieder Krystalle von normal-H. ab. Das Kalium-H. ist also ein sehr unbeständiges Salz (Laurent).

Geschlecht Isathyd $R-^{20}N^2O^4$.

652. Produkt der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs oder Schwefelammoniums auf die Gattungen des G. Isatin (467);

$$2C^8H^5NO^2 + H^2S = C^{16}H^{12}N^2O^4 + S.$$

Unter dem Einfluss der Hitze oder durch Einwirkung von Kali zerlegen sich die Gattungen des G. Isathyd in Gattungen des G. Indin und Isatat (8te Fam.):

$$3C^{16}H^{12}N^2O^4 = C^{16}H^{12}N^2O^2 + C^8H^5NO^2 + 2H^2O.$$

Normal-Isathyd. — $C^{16}H^{12}N^2O^4$. — Laurent gibt diesen Namen einer Verbindung, welche er durch Auflösen des normal-Isatins in warmem Alkohol und Zusatz von etwas Schwefelammonium erhalten hat. Das Gemisch setzt nach achttägigem Stehen blättrige und prismatische Krystalle von normal-I. und octaëdrische Schwefelkrystalle ab.

Das normal-I. ist weiss, oder schwach grau, geruch- und geschmacklos; es scheint sich nicht im Wasser zu lösen. Alkohol und Aether lösen beim Sieden nur eine kleine Menge davon auf; beim Erkalten setzt sich der aufgelöste Theil in Form von mikroskopischen Blättern ab, welche schiefe Säulen mit rectangulärer Basis darstellen.

Erhitzt man es auf einige Grade über den Punkt, wo es anfängt weich zn werden, so färbt es sich braun violett; steigt die Temperatur genug um es ins Schmelzen zu bringen, so zersetzt es sich und man erhält einen im Alkohol löslichen Körper, welcher beim Verdunsten braunrothe Krystalle gibt (Laurent).

Kochende Salpetersäure zersetzt es.

Schwefel-Isathyd (Sulfisathyd). — $C^{16}H^{12}N^{2}(O^{3}S)$. — Um diesen Körper zu erhalten giesst man tropfenweise Kali in eine weingeistige Lösung von Doppeltschwefel-I. Die gelbliche Flüssigkeit wird augenblicklich roth und setzt nach einigen Sekunden einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Schwefel-I. nieder:

$$C^{16}H^{12}N^{2}(O^{2}S^{2}) + (KH)O = C^{16}H^{12}N^{2}(O^{3}S) + (KH)S.$$

Man wascht ihn mit kochendem Alkohol und trocknet ihn. Er besitzt eine schwach rosenrothe Färbung, welche er einer kleinen Menge von beigemischtem normal-I. verdankt, dessen Bildung schwierig zu verhindern ist (Laurent).

Das reine Schwefel-I. ist weiss, krystallinisch, farblos, geschmacklos, im Wasser unlöslich.

In der Hitze geräth es ins Schmelzen, wird roth und zersetzt sich unter Aufblähen und Bildung von Schwefelwasserstoff, eines rosenrothen Oeles und einer in Nadeln krystallisirten Substanz. Es hinterlässt einen voluminösen Rückstand von Kohle.

Kochender Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon auf.

Kochende Salpetersäure verwandelt es in ein violettes Pulver. Schwefelsäure löst es unter rothbrauner Färbung auf.

Doppeltschwefel-Isathyd (Sulfesathyd, Schwefelisotin). — $C^{16}H^{12}N^2(O^2S^2)$. — Laurent hat diesen Körper durch Einleiten eines Stromes von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, kochende und sehr concentrirte Lösung von normal-Isatin erhalten:

$$2C^8H^5NO^2+H^2S=C^{16}H^{12}N^2O^4+S$$
$$C^{16}H^{12}N^2O^4+2H^2S=C^{16}H^{12}N^2(O^2S^2)+2H^2O.$$

Es ist ein graugelbes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches in kochendem Wasser aufquillt ohne sich darin zu lösen. Alkohol und Aether lösen es in der Wärme sehr leicht auf, setzen es aber nicht im krystallinischen Zustande ab.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre bläht es sich auf, so bald es ins Schmelzen geräth. Es entweicht H^2S nebst einem braunen Oel und einem krystallisirten Stoff, und es bleibt ein beträchtlicher Rückstand von Kohle.

Brom greift es heftig an. Concentrirte und kochende Salpetersäure zersetzt es ebenfalls.

Lässt man Doppeltschwefel-I. mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak in Berührung, so erhält man immer ein im Wasser lösliches Salz (*sulfisatinate d'ammoniaque*) nebst einem oder mehreren unlöslichen Stoffen. Diese Produkte sind noch nicht gehörig untersucht worden (1).

Kali verwandelt es in mehrere eigenthümliche Verbindungen (652).

Doppeltchlor-Isathyd (Chlorisathyd, Chlorisathydas). — $C^{16}(H^{10}Cl^2)N^2O^4$. — Um diesen Körper zu erhalten behandelt man das Chlor-Isatin durch Schwefelammonium. Es ist ein weisser, pulverförmiger, in kaltem Wasser unlöslicher, in kochendem Wasser kaum löslicher Körper. Kochender Alkohol löst ihn auf und setzt ihn beim Erkalten in Form von unregelmässigen Krystallen ab (Erdmann).

Mit Ammoniak färbt sich das Chlor-I. roth und löst sich beim Erwärmen theilweise darin auf. Beim Erkalten fällt ein rothes Pulver nieder.

(1) Laurent *Revue scientifique* t. X. p. 295.

Doppeltchlorvierfachschwefel-Isathyd (Sulfochlorisatin). — $C^{16}(H^{10}Cl^2)N^2S^4$ (Laurent). — Weisser Niederschlag, welcher sich durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Chlor-Isatin bildet (Erdmann).

Vierfachchlor-Isathyd (Doppeltchlorisathyd, Chlorisathydes). — $C^{16}(H^8Cl^4)N^2O^4$. — Dieser Körper stimmt seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach vollkommen mit Chlor-I. überein (Erdmann).

Geschlecht Imasatin $R^{-21}N^3O^3$.

553. Amid, gebildet durch Einwirkung von Ammoniak auf Isatin (464):

$$2[C^8H^5NO^2] + NH^3 = H^2O + C^{16}H^{11}N^3O^3.$$

Normal-Imasatin. — $C^{16}H^{11}N^3O^3$. — Man erhält es durch Kochen einer Lösung von Isatin in Ammoniak. Es ist ein graugelber Körper, welcher oft braun oder grün gefärbt ist. Er krystallisirt bald in körnigen Blättchen, bald in dunkelgefärbten, kleinen, strahlenförmigen Sphären. Er ist in Wasser und in Aether unlöslich. Kochender Alkohol löst nur eine kleine Menge davon auf.

Er zersetzt sich bei der trockenen Destillation, hinterlässt viel Kohle und gibt ein Sublimat von farblosen Nadeln.

Kochende Salzsäure greift es nicht an; wässriges Kali löst es auf, die mit Wasser verdünnte und durch eine Säure neutralisirte Lösung liefert einen weissen, gallertartigen Niederschlag.

Doppeltchlor-Imasatin (Imachlorisatinas). — $C^{16}(H^9Cl^2)N^3O^3$. — Man erhält es mit Ammoniak und einer alkoholischen Lösung von Chlor-Isatin; es ist ein schwach rothgefärbtes Pulver.

Vierfachbrom-Imasatin (Imabromisatines, Doppeltbrom-Carmindin?). — $C^{16}(H^7Br^4)N^3O^3$. — Rothgelbe Schuppen, welche man mit Doppeltbrom-Isatin und mit Ammoniak erhält (Laurent).

Geschlecht Isamat $R - {}^{19}N^3O^4$.

654. Amid, einbasisches Salz; Produkt der Einwirkung der Hitze auf Ammoniak-Isatat;

$$2[C^8H^7NO^3, NH^3] = 2H^2O + NH^3 + C^{16}H^{13}N^3O^4.$$

Kochende Säuren verwandeln die Gattungen dieses Geschlechtes in Ammoniak und in Gattungen des G. Isatin (464).

Normal-Isamat (Isaminsäure, Imasatinsäure, Rubindensäure). — $C^{16}H^{13}N^3O^4$. — Um diesen schönen Körper darzustellen verfährt Laurent auf folgende Weise: Eine gewogene Menge normal-Isatin wird in Kalilauge bis zur Sättigung aufgelöst; andrerseits bereitet man sich eine sehr concentrirte und heisse Lösung von schwefelsaurem Ammoniak. Man nimmt etwas mehr als 1 Aeq. schwefelsaures Ammoniak für 2 Aeq. Isatin. Beide Lösungen werden nun vermischt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Kali entsteht, welchen man abfiltrirt. Die Lösung von Ammoniak-Isatat wird bis zur Sirupconsistenz abgedampft, wodurch sie sich in Ammoniak-I. verwandelt. Das sirupdicke Salz wird nun durch kochenden Alkohol aufgenommen, die Lösung filtrirt, wenn es nöthig ist, (es können sich schwefelsaure Salze oder Amasatin ausgeschieden haben) und in der Wärme mit einer genau abgepassten Menge Salzsäure versetzt. Das normal-I. bleibt in Auflösung, setzt sich aber beim Erkalten in Form von prächtigen, dem sublimirten Quecksilberjodid ähnlichen Schuppen ab.

Würde man einen Ueberschuss von Salzsäure anwenden oder zu stark erhitzen, oder das Ammoniak-Isatat nicht genug eindampfen, so könnte das normal-I. etwas Isatin enthalten, dessen Gegenwart man übrigens leicht durch Zusatz einer sehr verdünnten Ammoniak-Lösung erkennen kann. Das I. würde sich augenblicklich auflösen und das Isatin zurücklassen.

Das normal-I. krystallisirt in rhombischen oder hexagonalen Tafeln, dessen Winkel, unter den Mikroskop genommen, ungefähr 110° betragen. Es ist in kochendem Wasser etwas löslich und färbt es gelb. In Aether ist es ziemlich leicht löslich.

Es löst sich in Salzsäure auf, indem es eine schöne violette Färbung annimmt. Beim Sieden mit verdünnten Säuren verwandelt es sich in Ammoniak und in normal-Isatin.

$$C^{16}H^{13}N^{3}O^{4} = NH^{3} + 2[C^{8}H^{5}NO^{2}].$$

Brom greift es heftig an und bildet einen gelben, im Wasser unlöslichen Körper. (*Indelibrom*, $C^{16}H^{8}Br^{4}N^{3}O^{4}$?).

Ammoniak-Isamat (imasatinsaures Ammoniak). — $C^{16}H^{13}N^{3}O^{4},NH^{3}$. — Es krystallisirt in kleinen Nadeln oder in sehr spitzen, mikroscopischen Rhomben.

Es gibt mit Baryum-, Calcium- und Magnesium-Salzen keine Niederschläge. Es fällt Bleizuckerlösung pomeranzengelb, Quecksilberchlorid roth, salpetersaures Silberoxyd gelb.

Bei zu scharfem Austrocknen verwandelt es sich in normal-Isamid, unter Verlust von $H^{2}O$:

$$C^{16}H^{13}N^{3}O^{4},NH^{3} = H^{2}O + C^{16}H^{14}N^{4}O^{3}.$$

Kalium-Isamat. Seine Lösung zersetzt sich nicht beim Sieden.

Doppeltchlor-Isamat (Chlorisaminsäure). — $C^{16}(H^{11}Cl^{2})N^{3}O^{4}$. — Um diesen Körper zu erhalten behandelt man Doppeltchlor-Isamid durch schwaches Kali und zersetzt die Lösung durch verdünnte Salzsäure, wovon man einen Ueberschuss vermeidet. Es bildet sich dann ein ziegelrother flockiger Niederschlag, welchen man durch kochenden Alkohol aufnimmt, um ihn krystallisirt zu erhalten.

Diese Säure krystallisirt ganz wie das normal-I., sie ist hochroth und krystallinisch; unter dem Mikroskope stellt sie hexagonale, sehr verlängerte Blättchen dar, welche aus einem Rhombus, dessen Winkel 110° betragen, abgeleitet sind.

Es ist im Alkohol und im Aether löslicher als normal-I. Die Lösung ist gelb. Es zersetzt sich bei der Destillation.

Concentrirte Säuren lösen es auf und färben sich violett. In der Siedhitze verwandeln sie es in Ammoniak und in Chlor-Isatin:

$$C^{16}(H^{11}Cl^{2})N^{3}O^{4} + NH^{3} + 2[C^{8}(H^{4}Cl)NO^{2}.$$

Doppeltchlorammoniak-Isamat. — Es fällt die Silbersalze gelb.

Vierfachchlorsilber-Isamat. — $C^{16}(H^{8}Ag Cl^{4})N^{3}O^{4}$. — Kochender Alkohol verwandelt das Vierfachchlor-Isamid in Vierfachchlorammoniak-I. Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein flockiger Niederschlag (Laurent).

Geschlecht Isamid $R-^{18}N^{4}O^{3}$.

655. Amid. Produkt der Einwirkung der Hitze auf Ammoniak-Isamat:

$$C^{16}H^{13}N^{3}O^{4},NH^{3} = H^{2}O + C^{16}H^{14}N^{4}O^{3}.$$

Kochende Säuren verwandeln die Gattungen dieses Geschlechtes in Ammoniak und in Gattungen des G. Isatin.

Normal-Isamid (Amasatin). — $C^{16}H^{14}N^{4}O^{3}$. — Das beste Verfahren um diesen Körper darzustellen besteht darin, dass man Ammoniak-Isamat scharf austrocknet.

Es ist eine schön gelbe, pulverförmige, geschmack- und geruchlose Substanz. Sie ist im Aether beinahe unlöslich. Alkohol löst sie kaum.

Sie ist im Wasser unlöslich. Beim Sieden löst sie sich auf, indem sie sich in Ammoniak-Isamat verwandelt. Eine kleine Menge zersetzt sich in Ammoniak und in normal-Isatin:

$$C^{16}H^{14}N^{4}O^{3} + H^{2}O = C^{16}H^{13}N^{3}O^{4},NH^{3}$$
$$C^{16}H^{14}N^{4}O^{3} + H^{2}O = 2[C^{8}H^{5}NO^{2}] + 2NH^{3}.$$

Concentrirte Salzsäure färbt sie violett; mit kalter und verdünnter Säure erhält man Isaminsäure, in der Hitze Isatin (Laurent).

Doppeltchlor-Isamid (Chlorisamid). — $C^{16}(H^{12}Cl^{2})N^{4}O^{3}$. — Es bildet sich beim Eintrocknen von Doppeltchlorammoniak-Isamat. Um es darzustellen löst man Chlorkalium-Isatat im Alkohol auf, vermischt die Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak, filtrirt das schwefelsaure Kali ab und verdunstet die Lösung, bis der Rückstand anfängt sich zu verdicken. Beim Be-

handeln mit Wasser bleibt das Doppelchlor-I. ungelöst zurück.

Es ist ein gelber, pulverförmiger Stoff, in Alkohol ziemlich löslich, in kochendem Wasser unlöslich. Concentrirte Säuren lösen es auf und färben sich violett; im verdünnten Zustande verwandeln sie es in der Kälte in Doppelchlor-Isamat; in der Wärme in Chlor-Isatin.

Vierfachchlor-Isamid (Bichlorisamid). — $C^{16}(H^{10}Cl^{4})N^{4}O^{3}$. — Behandelt man Doppeltchlorkalium-Isatat durch schwefelsaures Ammoniak und verdunstet die Lösung, so setzt sich Vierfachchlor-I. als ein gelbes Pulver ab. Beim Auflösen in kochendem Alkohol verwandelt es sich in Vierfachchlorammoniak-Isamat; behandelt man es mit concentrirten Säuren, so löst es sich mit violetter Farbe auf (Laurent).

Geschlecht Sulfopurpurat $R-^{22}N^{2}SO^{5}$.

656. Einbasisches, gepaartes Salz. Produkt der Paarung des blauen Indigs (463) mit Schwefelsäure:

$$2C^{8}H^{5}NO + SH^{2}O^{4} = C^{16}H^{10}N^{2}SO^{5} + H^{2}O.$$

Die S. sind im trockenen Zustande roth und in wässriger Auflösung blau. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure verwandeln sie sich in Sulfindylate (475):

$$C^{16}H^{10}N^{2}SO^{5} + SH^{2}O^{4} = H^{2}O + 2C^{8}H^{5}NSO^{4}.$$

Sie entfärben sich, wie die Sulfindylate, durch Einwirkung reducirender Körper.

Normal-Sulfopurpurat (Purpurschwefelsäure, W. Crum's Phenicin, Indigpurpur, Phenicinschwefelsäure von Berzelius). — $C^{16}H^{10}N^{2}SO^{5}$ (Dumas). — Diese Säure bleibt auf dem Filter bei der Bereitung der Indigschwefelsäure, wo man 8 bis 10 Th. Schwefelsäure für 1 Th. Indig anwendet. Nachdem man das Produkt vollständig hat austropfen lassen, wascht man es mit Wasser, welches man mit reiner Salzsäure angesäuert hat, bis die Waschwasser frei von Schwefelsäure sind (Dumas). Es bildet sich auch wenn man Indig mit rauchen-

der Schwefelsäure vermischt und nach dem Waschen sogleich Wasser zusetzt. Es scheidet sich dann als ein purpurrother Niederschlag ab. Die mit reinem Wasser ausgewaschene Säure löst sich wie Indigschwefelsäure mit blauer Farbe auf; sättigt man aber die Lösung durch Alkalien, durch essigsaures Kali oder durch andere Salze, so fallen S. in purpurrothen Flocken nieder.

Bei 200° fängt das normal-S. an sich zu zersetzen. Die aus seiner Lösung durch Salmiak gefällte Verbindung liefert bei der trockenen Destillation ein rothes Gas, welches sich, wie der Indig, in kleinen Krystallen sublimirt (Berzelius).

Kalium-Sulfopurpurat. — $C^{16}(H^9K)N^2SO^5$. — Man erhält es durch Auflösen des normal-S. im Wasser und Zusatz von essigsaurem Kali zu der Flüssigkeit. Es fallen dann purpurrothe Flocken nieder, welche man zuerst mit einer Lösung von essigsaurem Kali, dann mit Alkohol wascht (Dumas).

Siebzehnte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebzehnten Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebzehnten Familie und anderer Familien.
Pyromargarol $R-{}^2O$.	?	Normal-Margarol scheidet unter d. Einfluss von wasserfreier Phosphorsäure H^2O aus.	?
Margarat RO^2.	Einbasisches Salz.	Einwirkung von Alkalien auf das Geschlecht Margaramid.	Einwirkung der oxydirenden Körper auf die GG. Stearat, Oleat u. s. w.
Butyroleat $R-{}^2O^2$.	Einbasisches Salz.	?	In dem flüssigen Glycerid der Kuhbutter.
Hydromargaritat $R+{}^2O^3$.	Einbasisches Salz?	Zersetzung des normal-Sulfomargarats durch Wasser.	?
Carbocetat RO^3.	Einbasisches gepaartes Salz.	?	Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs und des Kali's auf Aethal (16te Fam.).
Sulfomargarat RSO^5.	Zweibasisches gepaartes Salz.	Paarung des normal-Margarats mit Schwefelsäure.	?
Margaramid $R+{}^1NO$.	Amid.	Ammoniak-Margarat scheidet H^2O aus.	Einwirkung des Ammoniaks auf Margarin.
Atropin $R-{}^{11}NO^3$.	Alkalamid.	?	In der Belladonna.
Piperin $R-{}^{16}NO^3$.	Alkaloïd.	?	Im Pfeffer.
Corydalin $R-{}^{13}NO^5$.	Alkaloïd.	?	In den Wurzeln von *Corydalis bulbosa*.

Geschlecht Pyromargarol $R_{-}^{2}O$.

657. Wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem normal-Margarat H^2O und bildet normal-Pyromargarol:

$$C^{17}H^{34}O^2 = H^2O + C^{17}H^{32}O.$$

Normal-Pyromargarol. — $C^{17}H^{32}O$. — Um diesen Körper zu erhalten, schmilzt man Margarinsäure auf dem Wasserbade mit wasserfreier Phosphorsäure und zieht das Produkt durch kochendes Wasser aus. Man erhält so eine gelatinöse Masse, welche obenaufschwimmt und welche man durch Behandeln mit Kali, worin sie beinahe ganz unlöslich ist, von Margarinsäure befreit.

Das normal-P. sinkt dann als ein dickes, braunes Oel nieder, welches man nur schwer farblos erhalten kann. Bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt es zu einer brüchigen, kaum krystallinischen Masse, welche zwischen 60 und 65° vollkommen flüssig wird. Es ist in Aether leicht löslich. Kali greift es, selbst in der Siedhitze kaum an. Salpetersäure zersetzt es und verwandelt es in eine wachsartige Masse (1) (Erdmann).

Geschlecht Margarat RO^2.

658. Einbasisches Salz; mit den GG. Formiat, Acetat, Butyrat, Valerat, Caprat, Cocinat, Myristat, Aethalat, Stearat u. s. w. homolog; Produkt der trockenen Destillation oder der Oxydation der GG. Oleat, Stearat, Cerin u. s. w.; der Verseifung des im Menschenfette vorkommenden Margarins, des Olivenöls, der Butter (Bromeis) u. s. w.

$$C^{18}H^{34}O^2 + O^2 = CO^2 + C^{17}H^{34}O^2.$$
$$C^{19}H^{38}O^2 + O^6 = 2CO^2 + C^{17}H^{34}O^2 + 2H^2O.$$

Die Normalgattung ist auch im Kornöl (2) gefunden worden (Mulder).

(1) Erdmann hat darin gefunden: Kohlenstoff 77,2—77,3, Wasserstoff 12,2. Es ist vielleicht ein Körper $C^{17}H^{32}O^2$ im unreinen Zustande.

(2) Kolbe, *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. XLI. S. 53.

Normal-Margarat (Margarinsäure). — $C^{17}H^{34}O^{2}$ (Varrentrapp). — Man kann diesen Körper auf verschiedene Arten bereiten, am besten durch trockene Destillation des Ochsentalgs oder des Schweinfetts Zu diesem Behuf wird dieses Fett in einer Retorte bis zum Sieden erhitzt und die Destillation bei mässigem Feuer fortgesetzt. Die übergehenden Produkte bestehen aus Margarinsäure, welcher ein Kohlenwasserstofföl beigemischt ist; zugleich entwickelt sich der erstickende Geruch des Acroleins (268).

Olivenöl und Oelsäure liefern ein schmieriges Produkt, welches ebenfalls Margarinsäure enthält.

Das rohe Produkt wird ausgedrückt um die flüssigen Theile so gut als möglich davon zu trennen, und dann mehrere Male aus Alkohol krystallisirt; um es vollkommen rein zu erhalten verseift man es mit kohlensaurem Natron, zersetzt die Seife durch eine Mineralsäure und lässt sie von neuem krystallisiren.

Man erhält das normal-M. auch durch Kochen von Stearinsäure mit Salpetersäure. Behandelt man in der Wärme 1 Th. Stearinsäure so wie man sie im Grossen aus Ochsentalg darstellt, durch 2 bis 3 Th. Salpetersäure, so erfolgt nach einer halben Stunde eine sehr lebhafte Reaktion. Sobald diese aufgehört hat, ist das Produkt flüssiger und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, welche die Consistenz des Talges hat. Dieselbe wird durch kochendes Wasser ausgezogen, um die Salpetersäure zu entfernen und in der Wärme im Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sich das normal-M. in Krystallen ab. Um es vollkommen rein zu erhalten krystallisirt man es zweimal aus kochendem Alkohol, presst das Produkt aus und zersetzt die Seife durch eine Säure.

Man erhält es auch mit Salpetersäure und Oelsäure. Unterbricht man die Operation nach der ersten Einwirkung der Salpetersäure, so erstarrt die Oelsäure und liefert nach einigen Stunden eine gelbe Masse, welche man nach dem oben angegebenen Verfahren reinigt (Bromeis).

Das normal-M. gleicht der Talgsäure, nur schmilzt es

leichter (60° Chevreul); es liefert perlmutterglänzende, in einander verwobene Krystalle. Es ist im Wasser unlöslich, im Alkohol und im Aether leicht löslich. Die Lösung röthet Lackmus und zersetzt die kohlensauren Alkalien in der Wärme (Chevreul).

Bei der Destillation geht es grösstentheils unverändert über; ein kleiner Theil davon zersetzt sich in CO^2,H^2O und *Margaron* (1):

$$2[C^{17}H^{33}O^2] = CO^2 + H^2O + C^{33}H^{66}O.$$

Diese Metamorphose erfolgt vollständig wenn man vor der Destillation die Margarinsäure mit Kalk vermischt (Bussy).

Erwärmt man sie mit wasserfreier Phosphorsäure so verwandelt sie sich in normal-Pyromargarol (657):

$$C^{17}H^{34}O^2 = H^2O + C^{17}H^{32}O.$$

Durch Einwirkung von kochender Salpetersäure liefert sie nach einander Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure u. s. w.

Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und liefert eine gepaarte Verbindung (662). Wasser zersetzt das Produkt und scheidet eine in ihrem physikalischen Aussehn veränderte Säure (die *Metamargarinsäure* (2) aus, so wie auch Hydromargarinsäure:

$$C^{17}H^{34}O^2 + H^2O = C^{17}H^{36}O^3.$$

Kalium-Margarat (neutrales Kalisalz). — $C^{17}(H^{33}K)O^2$.

(1) Das Margaron ist ein weisser, perlmutterglänzender Stoff. Es schmilzt und verflüchtigt sich ohne Rückstand auf dem Platinblech; beim Erhitzen in einer Retorte hinterlässt es Kohle. Alkohol löst es auf, Aether noch besser, Wasser und Alkalien lösen es nicht und greifen es nicht an. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es in der Wärme. Dieser Körper ist noch nicht untersucht worden. Er scheint mit Aceton homolog zu seyn.

(2) Mitler hat in Fremy's Metamargarinsäure gefunden: Kohlenstoff 75,2, Wasserstoff 12,6. Die Formel $C^{17}H^{34}O^2$ erfordert. Kohlenstoff 75,5, Wasserstoff 12,5.

— Dieses Salz setzt sich beim Erkalten einer Lösung von gleichen Theilen normal-M. und Kali in kochendem Wasser in Form von Flocken ab. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen. In 10 Th. Wasser quillt es zu einer durchsichtigen Gallerte auf. Giesst man mehr Wasser zu, so setzt es sich in perlmutterglänzenden Schuppen ab (Chevreul). Man nimmt gewöhnlich an, dass hierbei ein saures Salz niederfällt, während ein basisches Salz in Auflösung bleibt; ich wüsste aber nicht, dass diese Schuppen eine constante Zusammenziehung darbieten, und glaube eher, dass dieser krystallinische Niederschlag aus normal-M. besteht, welchem eine mehr oder minder grosse Menge von Kalium-M. beigemischt ist, je nach der Menge Wasser, welches man angewandt hat.

Natrium-Margarat. — $C^{17}(H^{33}Na)O^2$. — Es krystallisirt aus einer alkoholischen, in der Wärme gemachten Lösung in durchsichtigen Schuppen, welche in der Hitze schmelzen. Kaltes Wasser greift sie kaum an. 10 Th. Wasser lösen sie bei 80° vollkommen und die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte. Durch Zusatz von einer grössern Menge Wasser zersetzt sich das Salz wie das Kalium-M. (Chevreul).

Ammoniak-Margarat. — Löst man normal-M. in ätzendem Ammoniak auf, so erhält man eine gelatinöse Masse, welche leicht einen Theil ihres Ammoniaks verliert.

Silber-Margarat. — $C^{17}(H^{33}Ag)O^2$. — Man erhält es durch Fällen einer alkoholischen Lösung eines der vorhergehenden Salze durch salpetersaures Silberoxyd; es bildet sich ein weisser, sehr voluminöser Niederschlag, welcher sich an der Luft nur sehr langsam färbt.

Blei-Margarat. — $C^{17}(H^{33}Pb)O^2$. — Man fällt eine alkoholische Lösung von Natrium-M. durch eine Bleizuckerlösung, welche man mit etwas Essigsäure versetzt hat. Diese Vorsicht ist nöthig, weil sonst immer eine veränderliche Menge eines basischen Salzes niederfällt. Der Niederschlag ist sehr voluminös und wird beim Austrocknen sehr schwer. Einmal getrocknet lässt er sich durch Wasser nicht mehr benetzen, wenn man ihn zuvor nicht mit Alkohol befeuchtet. Bei 100°

schmilzt er zu einer durchsichtigen und schmierigen Masse. Zwischen 106° und 112° wird er vollkommen flüssig. Kochender Alkohol löst nur 3 pCt. davon auf; kochender Aether $^1/_{100}$ seines Gewichtes; kochendes Terpenthinöl nimmt ihn in allen Verhältnissen auf und setzt ihn beim Erkalten als eine Gallerte ab.

Calcium-Margarat. — Weisser, schmelzbarer Niederschlag, welchen man durch doppelten Austausch darstellt.

Auf dieselbe Weise erhält man das Baryum-M.

Geschlecht Butyroleat $R\text{—}^2O^2$.

659. Einbasisches Salz, mit dem G. Oleat (18te Fam.) homolog. Der flüssige Theil der Kuhbutter besteht aus einem eigenthümlichen Glycerid, welches die Verseifung in B. verwandelt. Der feste Theil besteht aus Margarin.

Normal-Butyroleat (Butterölsäure). — $C^{17}H^{32}O^2$? (1). — Das durch Auspressen der Butter erhaltene Oel wird mit Kalilauge gekocht; die Emulsion mit Wasser verdünnt und durch eine Säure zersetzt. Das Produkt muss mehrere Male mit Wasser gekocht werden um die flüchtigen Säuren (Buttersäure,

(1) Bromeis nimmt in der Butterölsäure die Verhältnisse $C^{17}H^{33}O^2\,{}^1/_2$ an. Berechnet man seine Analysen nach C = 75, so erhält man folgende Resultate:

Kohlenstoff 73,4—73,3—73,3—72,9—73,0—74,1—73,6—73,3

Wasserstoff 12,0—11,9—11,8—11,6—12,4—11,8—11,9—11,6

Allein die Verbrennungen sind nicht durch einen Strom von Sauerstoffgas vervollständigt worden, so dass sie nothwendig für den Kohlenstoff einen Verlust ausweisen. Das Barytsalz hat gegeben: 22,6—22,2 Baryt, 9,2—8,9 Wasserstoff, 59—60 pCt. Kohlenstoff. Der Baryt hatte jedenfalls Kohlensäure im Verbrennungsacte zurückgehalten.

Meine Formel erfordert für das Barytsalz: Kohlenstoff 80,8, Wasserstoff 9,2, Baryt 22,8. Die freie Säure würde demnach enthalten: 11,9 Wasserstoff, was mit den Bestimmungen von Bromeis übereinstimmt; der Kohlenstoff hingegen müsste 76,1 seyn. Der Unterschied rührt wahrscheinlich von einer unvollständigen Verbrennung her. Uebrigens ist zu bemerken, dass die Versuche von Bromeis über das Barytsalz keineswegs mit denen über die freie Säure im Einklang stehen: diese verschluckt auch sehr rasch Sauerstoff.

Capronsäure, Caprinsäure) zu entfernen. Da die so erhaltene Säure immer Margarinsäure enthält, so muss man sie in ein Bleisalz verwandeln und dieses durch Aether behandeln, welcher das Margarat zurücklässt; das Butyroleat wird zuletzt durch Salzsäure zersetzt.

Nach dem Kochen mit Wasser ist diese Säure vollkommen wasserhell, aber gelb gefärbt, so dass es nöthig ist, die alkoholische Lösung noch durch Thierkohle zu entfärben.

Die erhaltene Säure verschluckt besonders in der Wärme den Sauerstoff mit grosser Begierde.

Erhitzt man sie einige Grade über 100°, so wird sie braun und entbindet vor dem Sieden eine beträchtliche Menge Kohlenwasserstoff, etwas Kohlensäure und Wasser, und geht dann bei einer andern Temperatur als ein farbloses Oel über, indem die nur wenig Kohle zurücklässt. Das destillirte Produkt enthält keine Fettsäure (Bromeis).

Natrium-Butyroleat. — $C^{17}(H^{31}Na)O^2$? — Man verseift die Butterölsäure mit kohlensaurem Natron und trocknet die Seife im Wasserbade aus und löst sie in absolutem und kochendem Alkohol auf. Das Salz setzt sich nicht im krystallinischen Zustande sondern in Form einer dicken Gallerte ab.

Baryum-Butyroleat. — $C^{17}(H^{31}Ba)O^2$? — Man erhält es leicht durch Zersetzung von frischbereitetem Natrium- oder Ammoniak-Butyroleat durch Chlorbaryum und Waschen des Niederschlags durch kaltes Wasser. Das Baryum-B. bildet ein leichtes, weisses Pulver; es schmilzt in der Hitze zu einer gelben, hellen Masse.

Blei-Butyroleat. — Klebriges, schwer rein zu erhaltendes Salz. Die Kupfer- und Silber-BB. sind in demselben Falle.

Geschlecht Hydromargaritat $R+^{\cdot}O^3$.

660. Einbasisches Salz; entsteht aus dem G. Margarat durch Aufnahme von H^2O.

Normal-Hydromargaritat (Hydromargaritinsäure). — $C^{17}H^{36}O^3$. — Es fällt nieder wenn man Margarinschwefelsäure (662) mit Wasser kochen lässt. Es ist fest, weiss, im Wasser

unlöslich, im Alkohol und im Aether löslich; es krystallisirt in ziemlich harten, rombischen Säulen. Wenn die Krystalle gut ausgebildet sind, so unterscheidet es sich leicht von allen bekannten fetten Säuren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 68°. Bei der Destillation zersetzt es sich in Wasser und Metamargarinsäure (Fremy):

$$C^{17}H^{36}O^{3} = H^{2}O + C^{17}H^{34}O^{2}.$$

Die Kalium-, Natrium- und Ammoniak-H. sind im Wasser löslich und krystallisiren sehr schwer. Wasser zersetzt sie theilweise. (1)

Geschlecht Carbocetat RO^3.

661. Gepaartes Salz; mit den GG. Carbomethylat (242) und Carbovinat (278) homolog.

Doppeltschwefelkalium-Carbocetat. — $C^{17}(H^{33}K)(OS^2)$. — Man löst in der Kälte Aethal im Schwefelkohlenstoff bis zur vollkommenen Sättigung auf; die Flüssigkeit ist vollkommen durchsichtig, trübt sich ein wenig beim Schütteln. Man versetzt sie nun mit feingepulvertem Kali; die Reaktion fängt augenblicklich an und ist nach einigen Stunden vollendet. Die Masse wird teigig, beinahe fest; man erwärmt sie gelinde in drei bis vier Mal ihrem Volum Alkohol von 40°, indem man vermeidet die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen; die Lösung erfolgt augenblicklich und das Salz setzt sich in Form von voluminösen Flocken ab, welche man durch Abwaschen mit kaltem Alkohol und Aether reinigt. Das an der Luft getrocknete Salz stellt ein krystallinisches, sehr feines Pulver dar, von schwachem Geruch; es ist fett anzufühlen und wird durch Wasser nicht benetzt, obgleich es sehr hygroskopisch ist.

Seine weingeistige Lösung fällt Quecksilberchlorid weiss, salpetersaures Silberoxyd gelb; dieser Niederschlag wird nach einigen Minuten schwarz; mit essigsaurem Bleioxyd liefert sie einen weissen Niederschlag, welcher ebenfalls schwarz wird, mit Zinksalzen eine weisse Gallerte.

(1) Meine Formel erfordert: Kohlenstoff 70,8, Wasserstoff 12,4, Fremy hat gefunden: Kohlenstoff 70,5 (n. At.), Wasserstoff 12,3.

Durch Digeriren mit Salzsäure liefert es eine elastische Masse, welche nach dem Waschen reines Aethal darstellt (Desains und La Provostaye).

Geschlecht Sulfomargarat RSO^5.

662. Zweibasisches, gepaartes Salz; mit dem G. Sulfacetat homolog (248).

Normal-Sulfomargarat (Margarinschwefelsäure). — $C^{17}H^{34}SO^5$? — Concentrirte Schwefelsäure löst Margarinsäure auf, indem sie eine Verbindung bildet, welche sehr unbeständig ist; denn Wasser scheidet die Margarinsäure ohne Veränderung daraus ab. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Olivenöl durch Schwefelsäure behandelt. Fremy hat diese Reaktion einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Allein seine Resultate, zu einer Zeit erhalten, wo das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs noch unbekannt war, sind etwas unbestimmt. Man kann sie jedoch leicht mit der heutigen Wissenschaft in Einklang bringen.

Das Olivenöl ist, wie man weiss, ein Gemisch in wandelbaren Verhältnissen von zwei Glyceriden. Die Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure müssen also entweder aus der Zusammensetzung dieser Glyceride oder aus der ihrer Zerlegungsprodukte sich ableiten lassen.

Nun gibt Fremy an, dass, wenn man Olivenöl mit Schwefelsäure stehen lässt, sich eine zähe Masse bildet, welche zugleich Margarin-, Olein- und Glycerinschwefelsäure enthält (282). Wasser löst diese Produkte leicht auf, reagirt jedoch zuletzt auf ihre Elemente und zersetzt sie. Die Bildung von Glycerinschwefelsäure beweist, dass die durch Wasser gebildeten Zersetzungsprodukte direkt aus Margarinsäure $C^{17}H^{34}O^2$ und aus Oelsäure $C^{18}H^{34}O^2$ abstammen.

Löst man Margarinschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser auf, so scheidet sich nach und nach eine fette, weisse Säure aus, welche genau die Zusammensetzung der Margarinsäure besitzt und wahrscheinlich mit ihr identisch ist; Fremy nennt sie *Metamargarinsäure*. Er hat sie in war-

zenförmigen Krystallen erhalten, manchmal in glimmerartigen, glänzenden Schuppen. Ihr Siedpunkt liegt bei 50° (51°,5 Miller). Es ist bekannt, dass die gepaarten Verbindungen, wenn sie sich unter dem Einfluss des Wassers zersetzen, den Paarling oft in etwas verändertem Zustande absetzen, ohne dass jedoch die chemische Zusammensetzung verändert ist.

Wenn sich alle Metamargarinsäure abgesetzt hat und man die Flüssigkeit sieden lässt, so setzt sich *Hydromargaritinsäure* daraus ab, welche Margarinsäure + 1 Aeq. Wasser = $C^{17}H^{36}O^{3}$ ist.

Der Körper, den Fremy *Hydromargarinsäure* nennt, ist meiner Ansicht nach nur ein Gemisch der beiden vorhergehenden Säuren, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die durch den Verfasser angegebene Darstellungsmethode in Erwägung zieht.

Was die Oelschwefelsäure betrifft, so hat sie ebenfalls *Metoleinsäure* geliefert, welche mit Oelsäure identisch zu seyn scheint, und *Hydroleinsäure*, welche ohne Zweifel Oelsäure + 1 Aeq. Wasser = $C^{18}H^{36}O^{3}$ ist.

Geschlecht Margaramid $R+{}^{1}NO$.

663. Amid; mit dem G. Butyramid homolog.

Normal-Margaramid. — $C^{17}H^{35}NO$. — Die Einwirkung des Ammoniaks auf fette Oele und auf gewisse feste Glyceride unterscheidet sich von den der feuerbeständigen Alkalien. Ammoniak bildet nämlich ausser einer Seife, und zwar in überwiegendem Verhältniss normal-M. Um dieses Produkt zu erhalten, leitet man einen Strom von Ammoniakgas durch Olivenöl oder Fett; man kann auch diesen Körper mit ammoniakalischem Alkohol oder mit wässrigem Ammoniak stehen lassen. Man behandelt die gebildete Seife durch kochendes Wasser. Das M. schwimmt oben auf und erstarrt beim Erkalten. Man krystallisirt es aus kochendem Alkohol.

Dieser durch Lassaigne entdeckte Körper (105) ist neuerlich durch Boullay analisirt worden. Er ist weiss, fest, an der Luft unveränderlich, vollkommen neutral, im Wasser unlöslich,

im Alkohol und im Aether, besonders in der Wärme leicht löslich. Aus diesen Lösungen krystallisirt er beim Erkalten in Nadeln, Warzen oder weissen und durchsichtigen Blättern. Er schmilzt bei ungefähr 60° und brennt wie die fetten Stoffe mit russender Flamme.

Concentrirte Lösungen von Alkalien verseifen beim Kochen das M. und verwandeln es unter Entwicklung von Ammoniak in Margarat:

$$C^{17}(H^{35}NO) + (KH)O = NH^3 + C^{17}(H^{33}K)O^2.$$

Säuren wirken nur im concentrirten Zustande auf es ein.

Die meisten fetten Oele und Fette erleiden durch Ammoniak dieselbe Umwandlung. Diess ist der Fall mit Bittermandelöl, Repsöl, Nussöl, Haselnussöl, Mohnsamenöl, Ricinusöl. Letzteres zeichnet sich durch die Schnelligkeit und die Eigenthümlichkeit der Reaktion aus (Boullay).

Geschlecht Atropin $R-^{11}NO^3$.

Alkaloïd; in allen Theilen der Belladonna (*Athropa belladonna*) vorkommend.

Normal-Atropin. — $C^{17}H^{23}NO^3$? (Liebig). — Man zieht Belladonna zuerst durch kochenden Alkohol aus, lässt das Extrakt mehrere Stunden über Aetzkalk stehen, filtrirt und übersättigt es mit etwas Schwefelsäure. Nachdem der Alkohol durch gelindes Erwärmen verjagt worden, gibt man nach und nach eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali zu und filtrirt, sobald die Flüssigkeit anfängt trübe zu werden. Das normal-Atropin krystallisirt dann nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit. Man reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Bei dieser Darstellung muss man so viel als möglich vermeiden die Flüssigkeit zu stark zu erwärmen, denn das A. zersetzt sich ziemlich leicht (Liebig).

Das A. krystallisirt in farblosen, seidenartigen, zu Büscheln vereinigten Nadeln; durch langsames Erwärmen seiner alkoholischen Lösung erhält man es oft in Form einer durchsichtigen glasartigen Masse.

Es ist im Wasser schwer löslich, Alkohol löst es leicht,

Aether weniger. Beim Abdampfen an der Luft verändern sich diese Lösungen theilweise und nehmen einen eckelerregenden Geruch an. Sie reagiren stark alkalisch. Ihr Geschmack ist äusserst bitter.

Bei 100° schmilzt es und verflüchtigt sich bei einer höhern Temperatur, indem es sich theilweise zersetzt.

Seine Einwirkung auf den Organismus ist äusserst heftig. Innerlich genommen wirkt es als ein heftiges Gift und erweitert die Pupille auf eine dauernde Weise.

Die Säuren lösen es im Allgemeinen leicht auf und liefern krystallisirbare Verbindungen, welche sich an der Luft schnell färben.

Chlorwasserstoff-Atropin. — Zu Bündeln vereinigte Nadeln; ziemlich beständig, im Wasser und im Alkohol löslich.

Man erhält ähnliche krystallisirte Verbindungen mit Schwefelsäure und mit Essigsäure.

Geschlecht Piperin $R-^{16}NO^3$.

664. Alkaloïd, in verschiedenen Varietäten von Pfeffer vorkommend (*Piper nigrum, P. longum*).

Normal-Piperin. — $C^{17}H^{19}NO^3$ (Regnault, Gerhardt). — Man zieht es aus dem weissen Pfeffer durch Alkohol aus; nachdem man diesen durch Destillation entfernt, behandelt man den Rückstand mit Kali, welches einen harzartigen Stoff auflöst und unreines P. zurücklässt; man reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Krystallisirt in vierseitigen, farblosen oder schwach gelben Säulen, schmilzt bei 100° und gibt bei der trockenen Destillation ammoniakalische Produkte. Wasser löst es in der Kälte nicht auf, kochendes Wasser schwer. In Alkohol löst es sich leicht. Die Lösung schmeckt sehr scharf, wie Pfeffer.

Concentrirte Schwefelsäure löst es unter blutrother Färbung auf. Wasser fällt normal-P. aus dieser Lösung. Salpetersäure greift es in der Wärme an und scheint Oxalsäure zu bilden.

Es nimmt salzsaures Gas auf; allein die Verbindung wird durch Wasser zersetzt.

Alkalien lösen es nicht.

Chlorwasserstoff-Piperin. — Normal-P. nimmt salzsaures Gas auf, indem es sich gelb färbt; das Produkt schmilzt und krystallisirt beim Erkalten; Wasser zersetzt es; Alkohol löst es auf.

Concentrirte Salzsäure löst in der Wärme das normal-P. ebenfalls auf.

Chlorplatin-Piperin. — Versetzt man eine alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff-P. mit Platinchlorid und lässt die Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so erhält man pomeranzengelbe Warzen von Chlorplatin-P. Diese Krystalle lösen sich in Alkohol (Varrentrapp und Will).

Geschlecht Corydalin $R-^{23}NO^5$.

665. Alkaloïd; in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *C. fabacea* enthalten.

Normal-Corydalin. — $C^{17}H^{21}NO^5$ (1). — Man fällt den Saft dieser Wurzeln durch essigsaures Bleioxyd, entfernt den Ueberschuss von Blei durch Schwefelsäure und fällt das normal-C. durch Ammoniak. Man trocknet es, löst es in Alkohol auf und verdunstet die durch Kohle entfärbte Lösung zum Krystallisiren (Winkler).

Man erhält so farblose Nadeln oder Schuppen, in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser etwas löslich, in Aether leicht löslich; alkalisches Wasser löst sie besser als reines Wasser. Sie werden am Lichte dunkel.

Essigsäure und Schwefelsäure verbinden sich mit normal-C. zu krystallisirbaren Salzen. Die Chlorwasserstoff-Verbindung krystallisirt nicht, gibt aber mit Quecksilberchlorid einen unlöslichen Niederschlag (Winkler).

(1) Fr. Doebereiner hat im Corydalin gefunden: Kohlenstoff: (alt. Atomgewicht) 63,0, Wasserstoff: 6,8, Stickstoff: 4,3. Meine Formel erfordert: Kohlenstoff (neues At.): 63,9, Wasserstoff 6,5, Stickstoff 4,3.

Achtzehnte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der achtzehuten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der achtzehnten Familie und anderer Familien.
Chrysen R^{-24}.	Kohlenwasserstoff.	?	Im Steinkohlentheer.
Anamirtat RO^2.	Einbasisches Salz.	?	Im Glyceride der Kokelskörner.
Aethalalkohol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Aethalsäure (16te Fam.).
Margarimethol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Margarinsäure durch Holzgeist.
Oleat $R^{-2}O^2$.	Einbasisches Salz.	?	In verschiedenen fetten Oelen.
Hydroleat RO^3.	Einbasisches Salz.	Normal-Oleat nimmt H^2O auf.	Einwirkung der Schwefelsäure auf fette Oele.
Oenanthalkohol RO^3.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Oenanthsäure.
Ricinat?	?	?	Im Ricinusöle.
Azolealkohol RO^4.	Doppeltalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Azoleinsäure.
Toluretin $R^{-16}O^5$	?	?	Im Toluibalsam.
Tannat $R^{-20}O^{12}$.	?	?	In den Galläpfeln.
Sulfoleat $R^{-2}SO^5$.	Zweibasisches gepaartes Salz?	Paarung der Oelsäure.	?
Codein $R^{-15}NO^3$	Alkaloïd.	?	Im Opium.
Morphin $R^{-17}NO^3$.	Alkaloïd.	?	Im Opium.

Geschlecht Chrysen R—[24].

666. Kohlenwassersoff, im Theer des Steinkohlengases enthalten.

Normal-Chrysen. — $C^{18}H^{12}$? — Bei der Destillation gewisser organischer Stoffe haben mehrere Chemiker gegen das Ende der Operation einen gelbrothen, mehr oder weniger festen Stoff im Halse der Retorte sich absetzen sehen. Robiquet, Colin und Drapiez haben ihn bei der Destillation des Bernsteins beobachtet, Bussy und Lecanu bei der der fetten Körper, Caillot bei der Destillation verschiedener Terpenthinsorten und des Steinöles von Bechelbronn, Giebourt bei der des Copals. Laurent hat denselben Stoff in dem Theer des Steinkohlengases gefunden und hat ihn einer ausführlichen Untersuchung unterworfen.

Um ihn zu erhalten reibt man die letzten röthlich gefärbten Destillationsprodukte dieses Theers mit Aether aus, welcher die ölartigen Stoffe auszieht und das normal-C. in Form eines gelben Pulvers zurücklässt.

Im Zustande der Reinheit besitzt dieser Körper eine schöne, gelbe Farbe. Er ist pulverförmig, krystallinisch, farblos, geschmacklos, im Wasser und im Alkohol unlöslich. Aether löst ihn kaum. Kochendes Terpenthinöl löst ihn leichter und setzt ihn in gelben, krystallinischen Flocken ab. Er schmilzt gegen 230 oder 235°; beim Erkalten erstarrt er zu einer gelben, dunkeln Masse, welche aus platten Nadeln besteht. Bei einer höhern Temperatur destillirt er, indem er sich etwas zersetzt (1). Salpetersäure greift ihn heftig an und verwandelt ihn in Dreifachnitro-C.

Dreifachnitro-Chrysen (nitrite de chrysénase). — $C^{18}(H^9X^3)$. — Dieser Körper bildet sich durch Einwirkung von concentrirter und kochender Salpetersäure auf normal-C. Es ist ein rothes, farbloses und geschmackloses Pulver; im Wasser unlöslich, im Alkohol und im Aether kaum löslich.

(1) Dieser hohe Siedpunkt lässt mich vermuthen, dass das Aequivalent des Chrysens höher ist als es Laurent angibt. Ich gebe jedoch meine Formel nur als eine blose Vermuthung.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Dreifachnitro-C. in der Kälte auf, indem sie sich rothbraun färbt. Weingeistiges Kali färbt es braun und löst es theilweise. Neutralisirt man das Alkali durch eine Säure, so fallen braune Flocken nieder. Erwärmt man es rasch in einem Probierröhrchen, so schmilzt es und zersetzt sich unter Explosion (Laurent).

Geschlecht Anamirtat RO^2.

667. Einbasisches Salz, mit den GG. Formiat, Acetat, Butyrat, Valerat, Margarat, Stearat u. s. w. homolog; bildet sich bei der Verseifung des *Anamartins* oder *Stearophanins* (1) eines in den Kokelskörnern *(Anamirta Cocculus)* enthaltenen festen Glycerides.

Normal-Anamirtat (Anamirtinsäure, Stearophansäure). — $C^{18}H^{36}O^2$ (2). — Man behandelt Kokelskörner mit drei bis vier Mal ihrem Gewichte Alkohol, um alles Pikrotoxin und den Farbstoff zu entfernen; zieht den Rückstand mit warmem Aether aus und kühlt die ätherische Lösung stark ab.

Das Anamirtin scheidet sich dann in weissen, zu Zweigen ausgedehnten Krystallen ab. Durch Destillation des Aethers erhält man eine grössere Menge. Man vollendet die Reinigung des Produktes durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol.

Um das normal-A. darzustellen wird dieses Glycerid durch Kalilauge verseift, bis man eine klare Flüssigkeit erhalten hat

(1) Dieses Glycerid ist durch Francis untersucht worden. Es schmilzt bis 35° oder 36°, krystallisirt beim Erkalten nicht, sondern erstarrt zu einer rauhen und wellenförmigen Masse. Es lässt sich nicht zerreiben und ist dem Wachs ähnlich.

(2) Francis drückt die Zusammensetzung dieser Säure durch $C^{35}H^{70}O^4 = C^{17\,1/2}H^{35}O^2$ aus. Er hat darin gefunden: Kohlenstoff 75,2—75,8 (alt. Atomg.), Wasserstoff 12,0—12,7. Bedenkt man wie schwer die fetten Körper verbrennen, wenn man versäumt, die Verbrennung durch Sauerstoffgas zu vollenden, und erwägt man ferner, dass der Schmelzpunkt der Anamirtinsäure zwischen dem der Margarinsäure $C^{17}H^{34}O^2$ und dem der Stearinsäure $C^{19}H^{38}O^2$ liegt, so wird es höchst wahrscheinlich, dass die Formel der Anamirtinsäure $C^{18}H^{36}O^2$ ist, wie ich es vorläufig annehme. Sie erfordert Kohlenstoff 76,0 (neues At.); Wasserstoff 12,6.

und die Seife durch Salzsäure zersetzt. Es schwimmt dann als ein farbloses Oel oben auf, welches nach und nach zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Man behandelt sie durch kochendes Wasser und lässt sie aus wässrigem und kochendem Alkohol krystallisiren.

Das normal-A. krystallisirt beim Erkalten in kleinen Nadeln, welche nach dem Trocknen ein perlmutterglänzendes Aussehen erhalten. Es schmilzt bei 68°. Beim Erkalten erstarrt es zu strahlenförmigen, sehr glänzenden Krystallgruppen.

Es löst sich leicht in heissem, wässrigem Alkohol auf und setzt sich beim Erkalten grösstentheils wieder ab (Francis).

Natrium-Anamirtat (stearophansaures Natron). — Es setzt sich aus Alkohol in verlängerten Säulen mit schönem Perlmutterglanz ab. Man erhält es durch Sättigen des kohlensauren Natrons durch normal-A., Abdampfen zur Trockne und Behandeln mit absolutem und kochendem Alkohol. Behandelt man es mit einer kleinen Menge Wasser, so gesteht es zu einer dicken Gallerte; eine grössere Menge zersetzt es.

Silber-Anamirtat. — $C^{18}(H^{35}Ag)O^{2}$? — Um es zu erhalten zersetzt man eine alkoholische Lösung von Natrium-A. durch neutrales salpetersaures Silberoxyd. Es ist ein weisser Niederschlag, welcher an der Luft nach und nach sich färbt: Ammoniak löst ihn leicht (Francis).

Geschlecht Margarimethol RO^{2}.

668. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Formomethol, Formalkohol, Acemethol, Acetalkohol, Butyralkohol, Margaralkohol u. s. w. homolog, mit dem G. Anamirtat isomer.

Normal-Margarimethol (Margarinsaures Methyloxyd). — $C^{18}H^{36}O^{2}$. — Weisse, krystallisirbare Substanz (Laurent).

Geschlecht Aethalalkohol RO^{2}.

669. Einalkoholischer Aether; mit dem vorhergehenden G. isomer und homolog.

Normal-Aethalalkohol (Palmitinsäure- oder Aethalsäureäther). — $C^{18}H^{36}O^{2}$. — Leitet man einen Strom von salzsaurem Gas durch eine weingeistige und gesättigte Lösung von

Aethalsäure, so scheidet sich ein ölartiger Stoff ab, welcher beim Erkalten erstarrt. Im Zustande der Reinheit krystallisirt diese Verbindung sehr leicht und schmilzt bei einer sehr niedrigen Temperatur (Fremy).

Geschlecht Oleat $R-^2O^2$.

670. Einbasisches Salz, mit dem G. Akrylat homolog (273); bildet sich durch Verseifung des in fetten und nicht trocknenden Oelen und in geringer Menge in den festen Fetten und der Galle (21te Fam.) vorkommenden Glycerides.

Schmelzendes Kali verwandelt die Gattungen dieses Geschlechtes in Acetat und Aethalat unter Entbindung von Wasserstoffgas:

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2(KH)O = C^2(H^3K)O^2 + C^{16}(H^{31}K)O^2 + H^2.$$

Die Gattungen dieses Geschlechtes kommen in zwei verschiedenen Modifikationen als *Oleate* (a) und *Elaïdate* (b) vor.

Normal-Oleat. — $C^{18}H^{34}O^2$. — Diese Gattung bietet folgende Modifikationen dar (1):

a) Flüssige Modifikation oder Oelsäure. Das feste Oel der süssen Mandeln dient am besten zu der Darstellung dieser Säure. Man verseift es mit Kali oder Natron und scheidet durch Zusatz einer Säure aus der Seife ein Gemisch von Margarinsäure und von Oelsäure aus; man digerirt dann diese Säure einige Stunden lang mit der Hälfte Gewichtes feingepulverter Bleiglätte; es bildet sich so ein Gemisch von Blei-Margarat und O., welches man mit seinem doppelten Gewichte Aether behandelt. Nach 24 Stunden hat sich alles O. aufgelöst, wäh-

(1) Die neuesten Analysen der Oelsäure und Elaïdinsäure scheinen zu beweisen, dass diese Körper nur Modifikationen eines und desselben Körpers sind. Ihre Umwandlung in Acetat und Aethalat durch schmelzendes Kali stimmt ganz mit dieser Ansicht überein. Berechnet man die Analysen von Varrentrapp und von Meyer nach dem Atomgewicht 75 so erhält man folgende Zahlen:

	Oelsäure:	Elaïdinsäure:		
	Varrentrapp.	Meyer.	Laurent.	Meine Formel.
Kohlenstoff . .	75,4—76,2	76,5—76,6	76,4—76,7	76,5
Wasserstoff . .	11,7—12,2	12,1—12,4	12,1—12,1	12,1.

rend das Margarat im unlöslichen Zustand zurückbleibt. Man zersetzt die ätherische Lösung durch verdünnte Salzsäure, um die Oelsäure auszuscheiden, welche dann im Aether aufgelöst auf der Oberfläche des Gemisches sich sammelt.

Der Aether wird nun durch Destillation entfernt, die Säure durch ein Alkali verseift und die erhaltene Seife dadurch gereinigt, dass man sie im Wasser auflöst, durch Kochsalz abscheidet und von neuem auflöst. Zuletzt wird die Oelsäure durch Weinsäure ausgeschieden und auf dem Wasserbade getrocknet (Varrentrapp).

Man befolgt ein ganz ähnliches Verfahren um die Oelsäure mit einem andern fetten Körper darzustellen.

Die Oelsäure erscheint in Form eines farblosen, schwach gelblichen Oeles, welches Lackmus röthet und in der Wärme die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zersetzt. Ihr Geschmack ist scharf und ihr Geruch etwas ranzig. Sie ist leichter als Wasser. Bei einigen Graden unter 0^{0} erstarrt sie zu Nadeln. Man kann sie im luftleeren Raume destilliren ohne dass sie sich zersetzt (Chevreul): allein unter den gewöhnlichen Umständen zersetzt sie sich, indem sie viel Kohlenwasserstoffgas, kohlensaures Gas und etwas Essigsäure liefert, nebst einem flüssigen Kohlenwasserstoff, in welchem Fettsäure aufgelöst ist (539). Die Bildung von Fettsäure bei der Destillation kann dazu dienen, die Oelsäure von andern ölartigen Säuren zu unterscheiden (Varrentrapp).

Sie paart sich mit Schwefelsäure; in der Wärme schwärzt sich das Gemisch.

Mit concentrirter und kochender Schwefelsäure liefert sie nacheinander Margarinsäure, Korksäure, Pimelinsäure, Bernsteinsäure u. s. w. (Laurent, Bromeis).

Leitet man einige Blasen von salpetrigen Dämpfen hinein, indem man zugleich die Flüssigkeit abkühlt, so erhält man die folgende Varietät.

b) Feste Modifikation oder Elaïdinsäure. — Man kann diesen Körper durch Behandeln des Olivenöls durch salpetersaures Quecksilberoxydul oder durch salpetriges Gas erhalten.

Das Oel erstarrt zu einem festen Glyceride, welches man verseift. Die Seife wird durch eine Säure zersetzt und liefert so ein mit Margarinsäure noch verunreinigtes Produkt. Um vollkommen reine Elaïdinsäure zu erhalten räth Meyer die reine Oelsäure anzuwenden. Man leitet einige Minuten lang untersalpetersaures Gas hinein, indem man die Flüssigkeit sorgfältig abkühlt. Ein Ueberschuss von Untersalpetersäure muss vermieden werden. Es entsteht zugleich eine kleine Menge eines gelben röthlichen Stoffs, dessen Bildung aber mehr zufällig ist und vermieden werden kann. So bald die Oelsäure erstarrt ist, behandelt man die Masse zu verschiedenen Malen mit kochendem Wasser, um die durch den Strom des Gases mitgeführte Salpetersäure zu entfernen. Man löst dann das Produkt in ungefähr seinem Gewichte Alkohol auf und lässt die Lösung ruhig stehen. Es setzen sich perlmutterglänzende, vollkommen weisse Tafeln ab. Die Mutterlauge liefert einen butterähnlichen Rückstand, woraus man manchmal noch Krystalle gewinnt.

Die nach dieser Methode dargestellte Elaïdinsäure schmilzt zwischen 44 und 45°. Sie löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Alkohol auf und setzt sich aus einer concentrirten Lösung in prächtigen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen ab. Sie löst sich auch im Aether auf, aber weniger leicht. Die Lösungen besitzen eine saure Reaktion (Meyer).

Bei der trocknen Destillation verhält sie sich wie die flüssige Modifikation; d. h. sie geht theilweise unverändert über, während ein anderer Theil Kohlenwasserstoff und wahrscheinlich auch Fettsäure liefert.

Durch Behandeln mit schmelzendem Kali verwandelt sie sich unter Entbindung von Wasserstoffgas in Acetat und Aethalat, wie die flüssige Modifikation.

Ihre andern Reaktionen sind noch nicht untersucht worden. Ohne Zweifel sind sie aber dieselben wie die, welche die Oelsäure darbietet.

Ammoniak-Oleat. — Durch Behandeln des normal-O. (a) mit wässrigem Ammoniak erhält man eine gelatinöse, in kaltem Wasser lösliche Masse (Chevreul).

Kalium-Oleat. — Erhitzt man gleiche Theile Kali und Oelsäure mit Wasser, so erhält man eine schmierige Masse, welche man durch Auflösen im Alkohol reinigt. Die zur Trockne verdunstete Lösung liefert ein weisses, leicht zerreibliches und geruchloses Salz, welches an feuchter Luft zerfliesst. Es löst sich vollständig in 4 Th. Wasser auf und liefert einen dicken Sirup; eine grössere Menge Wasser zersetzt es, indem sich eine gelatinöse Masse (sogen. saures ölsaures Kali) abscheidet.

Natrium-Oleat (ölsaures und elaïdinsaures Natron). — Das Salz (a) verhält sich wie Kalium-O.

Bereitet man es mit der festen Modifikation (b) (elaïdinsaures Natron), so kann man es aus Alkohol in sehr breiten glänzenden Blättern krystallisiren. Die weingeistige Lösung dieses Salzes wird durch Wasser gefällt.

Baryum-Oleat. — Man erhält es für beide Varietäten durch Fällen des Natrium-O, durch Chlorbaryum. Es ist ein weisses, schmelzbares Salz.

Blei-Oleat. — $C^{18}(H^{33}Ba)O^{2}$? — Man erhält es durch Fällen einer weingeistigen Lösung von Natrium-O. durch saures essigsaures Bleioxyd. Es ist fest, weiss, im Alkohol und im Aether löslich. Das mit Oelsäure erhaltene Salz schmilzt zwischen 60 und 65°.

Silber-Oleat (Elaïdinsaures Silberoxyd). — $C^{18}(H^{33}Ag)O^{2}$. — Man erhält durch Auflösen von Natrium-O. (b) in Alkohol und Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen voluminösen Niederschlag von Silber-O. (b).

Einmal getrocknet löst sich dieses Salz nur schwer in Alkohol und Aether auf, während es sich leicht im frisch gefällten Zustande auflöst. In wässrigem Ammoniak löst es sich in der Wärme leicht auf und die Lösung setzt es grösstentheils beim Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen ab (Meyer).

Geschlecht Hydroleat RO^{3}.

671. Einbasisches Salz, aus dem G. Oleat durch Aufnahme von $H^{2}O$ abgeleitet. Ich habe von seiner Bildung schon gesprochen.

Normal-Hydroleat (Hydroleinsäure). — $C^{18}H^{36}O^{3}$? — Es ist eine flüssige, schwach gefärbte, im Wasser unlösliche Säure, welche sich im Alkohol und im Aether leicht auflöst (Fremy).

Bei der trockenen Destillation liefert sie Kohlenwasserstoffe, die ich schon beschrieben habe:

$$C^{18}H^{36}O^{3} = CO^{2} + H^{2}O + \underset{\text{Aeharen.}}{C^{2}H^{4}} + \underset{\text{Oleen.}}{C^{6}H^{12}} + \underset{\text{Elaen.}}{C^{9}H^{18}}.$$

Wahrscheinlich würde man durch blose Destillation der Oelsäure dieselben Produkte erhalten.

Geschlecht Oenanthalkohol RO^{3}.

672. Doppeltalkoholischer Aether; mit dem G. Hydroleat isomer.

Es ist bekannt, dass ein Gemisch von Wasser und von Alkohol in dem Verhältnisse des Weines beinahe geruchlos ist, während man mit grosser Leichtigkeit durch den Geruch erkennen kann, ob in einer leeren Flasche Wein gewesen ist, wenn kaum noch einige Tropfen darin sind. Dieser eigenthümliche Geruch, welchen alle Weine in mehr oder weniger hohem Grade besitzen, kommt von einem Aether her, welchen man aus dem Weine gewinnen kann. Destillirt man nehmlich grosse Mengen Wein, so erhält man gegen das Ende der Destillation eine kleine Menge einer ölartigen Substanz, welche dieser Aether ist; man erhält ihn auch bei der Destillation der Weinhefen und vorzüglich derjenigen, welche sich in den Fässern absetzen, nachdem die Gährung eingetreten ist (Liebig und Pelouze).

Normal-Oenanthalkohol (Oenanthäther). — $C^{18}H^{36}O^{3}$. — Man erhält ihn durch Destillation der Weinhefen mit der Hälfte ihres Volums Wasser indem man alle Sorgfalt anwendet um die Verkohlung des Rückstandes zu vermeiden. Das rohe Produkt enthält immer etwas Oenanthsäure, von welcher man es durch Waschen mit kohlensaurem Natron befreit.

Das so gereinigte und getrocknete normal-O. ist sehr flüssig, von starkem, beinahe betäubendem Weingeruch. Sein

Geschmack ist sehr stark und unangenehm. Es löst sich leicht in Aether und in Alkohol auf, selbst wenn dieser verdünnt ist. Wasser löst es nicht.

Sein spec. Gew. ist 0,862, seine Dampfdichte 10,508 = 2 Vol. nach der vorhergehenden Formel. Es siedet zwischen 225 und 230°.

Die kohlensauren Alkalien zersetzen es nicht; allein ätzende Alkalien zersetzen es augenblicklich in Oenanthat und in normal-Alkohol (Liebig und Pelouze).

Achtfachchlor-Oenanthalkohol. — $C^{18}(H^{28}Cl^{8})O^{3}$. — Sirupdicke Flüssigkeit von angenehmem Geruch, von bitterem, widrigem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 1,2912 bei 16°,5. Sie ist im Alkohol kaum löslich, wässriges Kali greift sie nach und nach an; versetzt man die Lösung mit einer Mineralsäure, so fällt Vierfachchlor-Oenanthat nieder, während normal-Acetat und Salzsäure in Auflösung bleiben (Malaguti).

$$C^{18}(H^{28}Cl^{8}) + 4H^{2}O = C^{14}(H^{24}Cl^{4})O^{3} + 2C^{2}H^{4}O^{2} + 4HCl$$

Geschlecht Ricinat.

673. Ricinusöl unterscheidet sich von andern fetten Oelen durch mehrere Eigenschaften. Es löst sich leicht in seinem Volumen absoluten Alkohols auf; es wird schnell ranzig und bekommt einen scharfen, lange anhaltenden Geschmack, welchen Kalkerde wegnehmen kann. Die fetten Körper, welche es enthält sind von denjenigen, welche in andern fetten Oelen vorkommen ganz verschieden. Behandelt man es in einer Retorte mit Salpetersäure, so condensirt sich Azoleinsäure (610) und der Rückstand enthält Korksäure (Tilley).

Behandelt man es mit Kali so entsteht eine Seife, woraus Mineralsäuren ein Gemisch von fetten Säuren scheiden, wovon die eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist (*Ricinussäure*) und die andere fest (*Margaritinsäure*).

Bussy und Lecanu haben diese Säuren untersucht, allein ihre Versuche müssen mit den neuen Hülfsmitteln, die uns jetzt zu Gebote stehen, wiederholt werden.

Unter dem Einfluss der Untersalpetersäure oder des schwefligsauren Gases, erstarrt das Ricinusöl zu einem flüssigen Glycerid (*Palmin*), welches durch Verseifung eine krystallisirbare und bei 50^0 schmelzbare Säure liefert (*Palminsäure*).

Die ganze Geschichte dieses Körpers ist noch zu ermitteln.

Geschlecht Azolealkohol RO^4.

674. Doppeltalkoholischer Aether.

Normal-Azolealkohol (Oenanthylsäure-Aether). — $C^{18}H^{36}O^4$. — Um ihn zu erhalten löst man Azoleinsäure (610) in absolutem Alkohol auf und leitet einen Strom von salzsaurem Gas durch die Lösung. Man neutralisirt dann die freie Säure durch kohlensaures Kali und destillirt. Der Aether geht in die Vorlage über und muss gereinigt werden. Man trocknet ihn über Chlorcalcium und rectificirt ihn dann in einem Strom von kohlensaurem Gas; denn er verändert sich an der Luft beim Sieden.

Das so erhaltene normal-A. ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von höchst angenehmem aromatischem Geruch; sein Geschmack ist süsslich und unangenehm. Er brennt mit leuchtender Flamme ohne Russ und erstarrt bei starker Abkühlung zu einer krystallinischen Masse (Tilley).

Geschlecht Toluretin $R-^{16}O^5$.

675. Oxydationsprodukt des normal-Cinnamols (483) an feuchter Luft

$$2C^3H^8O + 2H^2O + O = C^{18}H^{20}O^5.$$

Normal-Toluretin (Toluïharz). — $C^{18}H^{20}O^5$. — Dieses Harz kommt im Toluïbalsam, mit normal-Cinnamol, einem Kohlenwasserstoff und mit Benzoësäure und Zimmtsäure (185) vermischt vor. Deville erhält es auf folgende Art rein: er löst den Toluïbalsam in einer sehr kleinen Menge Kali und in viel Wasser auf und sättigt die Flüssigkeit durch kohlensaures Gas. Wenn sie verdünnt genug ist so fällt unter diesen Umständen ein Theil des Harzes nieder; die vorher stark schwarz

gefärbte Flüssigkeit wird dann nach und nach heller. Das Harz wird durch Zusatz von Chlorcalcium vollständig abgeschieden; es bildet sich dann kohlensaurer Kalk und Calcium-T. und die filtrirte Flüssigkeit enthält Benzoat und Cinnamat in Auflösung. Die auf dem Filter gesammelte rosenrothe Masse wird nun mit Salzsäure behandelt, welche das normal-T. zurücklässt. Um diesen Körper rein zu erhalten genügt es dann ihn in etwas Alkohol aufzulösen und durch Wasser zu fällen.

Er stellt dann ein rosenrothes Pulver von schwach-vanilleartigem Geruch dar und löst sich in Alkohol und in Kali; er ist sehr hykroscopisch; seine Farbe verändert sich leicht an der Luft, vielleicht auch durch den Einfluss des Lichts.

Behandelt man ihn mit Salpetersäure so entzündet er sich und brennt wie in Sauerstoffgas.

Bei der trockenen Destillation liefert er ein wenig Wasser, Benzoat, Benzoen (405), normal-Benzalkohol (Benzoëäther) und ein gasförmiges Gemisch von Kohlenoxyd und von Kohlensäure. Es bleibt auch ein Rückstand von Kohle.

Von Interesse ist die Bemerkung, dass normal-Benzalkohol $C^9H^{10}O^2$ von normal-Cinnamol C^9H^8O, aus welchem das Harz sich bildet, nur durch die Bestandtheile von H^2O sich unterscheidet; hieraus ergibt sich die Möglichkeit den Benzoëäther direkt in Zimmtöl zu verwandeln.

Geschlecht Tannat $R-^{20}O^{12}$.

676. Zweibasisches Salz.

Unter dem Namen *Gerbstoff* hat man verschiedene Stoffe verwechselt, welche nichts gemein haben als einen adstringirenden Geschmack und die Eigenschaft den Leim zu fällen, aber sonst in ihren chemischen Eigenschaften die grösste Verschiedenheit darbieten. Einen solchen Stoff findet man im Holze, in den Blättern und vorzüglich in der Rinde verschiedener Arten von *Quercus*; man findet ihn in vorzüglicher Menge in den Galläpfeln, einer Art von Auswüchsen, welche sich auf den Blättern von *Quercus tinctoria* aus dem Oriente bilden, in Folge des Stiches eines Insektes des s. g. *Cynips Quercus*

tinctoriae. Der wässrige Aufguss oder das alkoholische Extrakt dieses Produktes dient in den Laboratorien als Reagenz ([1]).

Das Cachou (Extrakt des Holzes und vielleicht der Früchte von *Acacia Catechu*) gibt beim Ausziehen mit kaltem Wasser einen Gerbstoff, welcher dieselben physikalischen Eigenschaften besitzt wie der Gerbstoff der Galläpfel; man weiss nicht ob diese Aehnlichkeit sich auch auf das chemische Verhalten erstreckt ([2]).

Man hat mehrere Arten Gerbstoff unterschieden nach der Färbung, welchen er in Eisenoxydsalzen hervorbringt. Allein diese Reaktion bietet keinen wissenschaftlichen Charakter dar, da man sie nur mit Extrakten beobachtet hat, deren adstringirendes Prinzip man nicht rein dargestellt hatte. Uebrigens kann das Vorkommen in den Extrakten gewisser Säuren oder anderer Körper, die Färbung, welche ein gegebener Gerbstoff hervorbringt, verändern: so z. B. verursacht Galläpfelinfusion in Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag, welcher durch Zusatz von Weinsäure ins Grüne übergeht (Geiger).

Normal-Tannat (Eichengerbsäure). — $C^{18}H^{16}O^{12}$. — Pelouze gibt für die Darstellung dieses Körpers vermittelst eines Deplacirapparates folgendes Verfahren an: Die untere Oeffnung dieses Apparates wird lose mit Baumwolle zugestopft und dann fein gepulverte Galläpfel hineingebracht. Das Pulver wird etwas fest geschichtet und sobald die Hälfte des Gefässes damit angefüllt ist, mit käuflichem Aether überschüttet. Das

(1) Die Galläpfel aus der Levante enthalten 30 bis 50 pCt. im Wasser löslicher Stoffe, welche grösstentheils aus Gerbstoff bestehen. Die Infusion zersetzt sich nach und nach an der Luft, färbt sich dann und enthält zuletzt Gallussäure (427).

(2) Der im Wasser unlösliche Theil des Cachous enthält einen krystallisirbaren Stoff (*Catechin, Catechusäure*), welcher sich in kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten als ein krystallinischer Brei sich daraus absetzt.

Die Angaben der Chemiker (Svanberg, Hagen, Zwenger) über seine Zusammensetzung stimmen nicht überein.

Kohlensäure oder ätzende Alkalien verwandeln ihn in rothe oder braune Säuren (*Japonsäure, Rubinsäure*), welche noch nicht gehörig untersucht worden sind.

Apparat wird dann stehen gelassen; von einem Tag auf den andern findet man in der Flasche die durchgegangene Flüssigkeit in zwei verschiedene Schichten getrennt, wovon die eine, ätherische, sehr flüssig ist und oben aufschwimmt, während die andere, schwerere, sirupdick und schwach gelb gefärbt ist. Es ist eine wässrige Lösung von Gerbstoff, welchen man mit Aether abwascht und im luftleeren Raume trocknet.

Es bleibt ein poröser, aufgeblähter, glänzender, beinahe krystallinisch aussehender Rückstand, welcher manchmal farblos, jedoch meistens schwach gelb gefärbt ist. Es ist reiner Gerbstoff, dessen Geschmack adstringirend ist, ohne bitter zu seyn.

100 Th. Galläpfel liefern nach diesem Verfahren 35 bis 40 Th. Gerbstoff. Hierbei ist es durchaus nothwendig, wasserhaltigen Aether anzuwenden; sonst erhält man keinen Gerbstoff.

Der Gerbstoff ist im Wasser ausserordentlich löslich: die Lösung röthet Lackmus. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Brausen und fällt die meisten Metalllösungen.

Die Eisenoxydulsalze trüben sie nicht, mit Eisenoxydsalzen bildet sie einen reichlichen dunkelblauen Niederschlag.

Absoluter Alkohol und wasserfreier Aether lösen den Gerbstoff nicht auf. Seine wässrige Lösung wird im concentrirten Zustande durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsensäure weiss gefällt. Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure und Essigsäure fällen sie nicht.

Salpetersäure zersetzt sie in der Wärme rasch und bildet viel Oxalsäure.

Die Lösungen der Alkaloïde (Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin u. s. w.) bilden mit der Lösung des Gerbstoffs weisse, im Wasser schwer lösliche Niederschläge, welche sich in Essigsäure leicht lösen. Giesst man eine Lösung von Gerbstoff zu einem Ueberschusse von Leimlösung, so bildet sich ein weisser, undurchsichtiger Niederschlag, welcher sich besonders in der Wärme in der obenaufschwimmenden Flüssigkeit auflöst. Ist hingegen der Gerbstoff im Ueberschuss vorhanden, so sammelt sich der Niederschlag beim Erhitzen in Form eines grauen,

elastischen Membran. Er ist nicht vollkommen unlöslich und die obenaufschwimmende Flüssigkeit färbt Eisenoxydsalze blau.

Lässt man den Gerbstoff mehrere Stunden lang in Berührung mit einem durch Kalk enthaarten und noch ungegerbten Stück Haut, so verschwindet er vollkommen aus der Flüssigkeit und zieht sich in die Haut hinein. Das übrigbleibende Wasser verursacht in Eisenoxydulsalzen nicht die geringste Färbung, ist geschmacklos und hinterlässt beim Verdampfen nicht den geringsten Rückstand. Enthält hingegen der Gerbstoff Gallussäure, auch nur 4 bis 5 Th. auf 1000, so färbt die Flüssigkeit Eisenoxydsalze roth. Dies ist das beste, vielleicht das einzige Verfahren um die Gegenwart dieser Säure im Gerbstoff zu entdecken. Ueberdiess ist dieser Versuch interessant, weil er aufs deutlichste beweist, dass eine grosse Verschiedenheit zwischen der Haut und dem Leder stattfindet, in Bezug auf die Einwirkung, welche beide Körper auf den Gerbstoff ausüben.

Das Leder kann nicht als eine Verbindung von Leim und von Gerbstoff angesehen werden, sondern als eine Verbindung von Haut und von Gerbstoff (Pelouze).

Unter vielen Umständen verwandelt sich der Gerbstoff in Gallussäure (427); diese Metamorphose erfolgt z. B. wenn man eine verdünnte Lösung von Gerbstoff an der Luft stehen lässt. Macht man den Versuch in einer graduirten Glasröhre mit Sauerstoffgas, so wird dieses Gas langsam verschluckt und nach Pelouze durch sein gleiches Volum Kohlensäure ersetzt; diese Reaktion stimmt sehr gut mit der Formel der Gallussäure, denn man hat in der That:

$$C^{18}H^{16}O^{12} + O^{8} = 2[C^{7}H^{6}O^{5}] + 2H^{2}O + 4CO^{2},$$

$4CO^{2}$ entsprechen 8 Vol.

Robiquet läugnet die Nothwendigkeit der Gegenwart des Sauerstoffs bei dieser Metamorphose. Man weiss übrigens nach den Versuchen von Larocque, dass die Umwandlung des Gerbstoffs in Gallussäure auch beim Contact gewisser Fermente vor sich geht.

Erhitzt man den Gerbstoff bis zur Temperatur des kochen-

den Oels, so bildet sich nur Wasser, Kohlensäure und ein reichlicher Rückstand der braunen Säure $C^{12}H^8O^4$, welche Pelouze Metagallussäure nennt. Erhitzt man hingegen den Gerbstoff nur bis 210 oder 215°, so erhält man ebenfalls Kohlensäure, Pyrogallussäure $C^4H^4O^2$ (308) und einen beträchtlichen Rückstand von Metagallussäure, d. h. dieselben Produkte, wie die, welche man mit Gallussäure erhält, mit dem einzigen Unterschiede, dass man, bei aller Sorgfalt, mit Gerbstoff die Bildung einer grossen Menge der braunen Säure nicht verhindern kann. Folgende Gleichungen erklären übrigens die Reaktion:

$$C^{18}H^{16}O^{12} = 2CO^2 + 4C^4H^4O^2$$
$$3C^4H^4O^2 = 2H^2O + C^{12}H^8O^4$$

Doppeltkalium-Tannat. — Sättigt man eine concentrirte Lösung von normal-T. durch Kali oder kohlensaures Kali, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der an der Luft zu einem weissen, krystallinischen Pulver eintrocknet. Dieser Niederschlag löst sich in einem Ueberschusse von Kali. An der Luft nimmt die Lösung nach und nach Sauerstoff auf indem sie sich braun färbt (Berzelius). Beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von Kali verwandelt sich das Kalium-T. in Gallat und in einen braunen Stoff (Liebig).

Ammoniak verhält sich mit normal-T. wie Kali.

Doppeltnatrium-Tannat. — Löslicher als das vorhergehende Salz.

Doppeltbaryum-Tannat. — $C^{18}(H^{14}Ba^2)O^{12}$. — Es ist ein in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag, welcher mit weisser Farbe niederfällt, wenn man eine Lösung von Kalium-T. mit Chlorbaryum vermischt. Kochendes Wasser löst ihn besser auf.

Baryum-Tannat. — $C^{18}(H^{15}Ba)O^{12}$. — Behandelt man Doppeltbaryum-Tannat durch eine Menge Schwefelsäure, welche nicht hinreicht, um allen Baryt in schwefelsaures Salz zu verwandeln, so bildet sich ein sehr adstringirendes, extraktförmiges, saures Salz (Berzelius).

Doppeltblei-Tannat. — $C^{18}(H^{14}Pb^2)O^{12}$ (Pelouze). — Man erhält es als einen weissen, unlöslichen Niederschlag durch

Vermischen von normal-T. mit einer Lösung von Blei-Acetat oder Nitrat.

Doppelteisen-Tannat. — $C^{18}H^{14}(Fe\beta^2)O^{12}$ (Pelouze). — Vermischt man eine Lösung von normal-Tannat mit schwefelsaurem Eisenoxyd, so erhält man Eisen-T. in Form eines schwarzblauen Niederschlags, welcher das färbende Prinzip der gewöhnlichen Tinte ausmacht. Ist die Lösung des normal-T. verdünnt, so wird die Flüssigkeit schön dunkelblau und setzt erst nach einiger Zeit Flocken ab.

Die Eisenoxydulsalze geben mit normal-T. keinen Niederschlag; mit sehr concentrirten Lösungen erhält man eine weisse, gelatinöse Masse, welche sich in mehr Wasser auflöst.

Doppeltantimon-Tannat. — $C^{18}H^{14}(Sb\alpha^2)O^{12}$. — Eine Lösung von Brechweinstein wird durch normal-T. gefällt.

Das normal-T. fällt auch die Lösungen von Stärke, von Albumin und von Leim (1).

Geschlecht Codein $R-^{15}NO^3$.

477. Alkaloïd, im Opium als Meconat enthalten.

Normal-Codein. — $C^{18}H^{21}NO^3 + aq.$ (Gerhardt). — Man erhält es zugleich mit Morphin bei der Behandlung des Opiums durch das Robertson'sche Verfahren. Ein concentrirter Aufguss von Opium wird durch Chlorcalcium zersetzt; es bildet sich meconsaurer Kalk, welchen man durch das Filter trennt und die Codein- und Morphin-Hydrochlorate bleiben in Auflösung. Die Flüssigkeit wird zum Krystallisiren abgedampft und die Krystalle durch Thierkohle gereinigt. Das Produkt wird nachher im Wasser aufgelöst und durch Ammoniak gefällt; dadurch wird der grösste Theil des Morphins, welches man auf einem Filter sammelt, ausgeschieden und das Codein bleibt in Auflösung. Die Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade abgedampft um

(1) Das Vorkommen von sauren Tannaten zwingt mich, die Formel der Gerbsäure $C^{18}H^{16}O^{12}$, welche ich früher (Bd. I. S. 516) halbirt hatte, beizubehalten. Diese Formel stimmt übrigens mit den Metamorphosen. Wahrscheinlich ist auch das Aequivalent der Pyrogallussäure $C^6H^6O^4$, anstatt $C^4H^4O^2$.

alles überschüssige Ammoniak zu verjagen. Zugleich setzt sich das noch aufgelöste Morphin ab. Durch weiteres Abdampfen der Lösung und Fällen durch Kali erhält man das normal-C., welches gewaschen, getrocknet und im Aether aufgelöst wird. Es krystallisirt aus dieser Lösung (Robiquet).

Die Krystalle des normal-C. sind Octaëder mit rectangulärer Basis, mit einer beträchtlichen, der Basis parallel laufenden Abstumpfungsfläche und anderen minder wichtigen Modifikationen. Sie sind wasserfrei (Regnault) und schmelzen bei 150°. Aus Wasser krystallisirt das C. mit 6 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser (Robiquet, Gerhardt).

Es ist im Wasser viel löslicher als Morphin, besonders in kochendem; Alkohol und Aether lösen es leicht auf, allein wässrige Alkalien lösen es nicht. Erwärmt man es mit etwas Wasser, so schmilzt es zu einer ölartigen Masse, welche schwerer als Wasser ist.

Säuren lösen es leicht auf und bilden mit ihm krystallisirbare Salze, welche aber noch nicht untersucht worden sind.

Seine Lösungen sind äusserst bitter. Sie werden durch Salpetersäure nicht geröthet, aber durch Galläpfelinfusion gefällt.

Chlorwasserstoff-Codein. — Krystallisirt mit grosser Leichtigkeit [1].

Geschlecht Morphin $R^{-17}NO^3$.

678. Alkaloïd [2]; kommt im Opium als Meconat vor.

Normal-Morphin. — $C^{18}H^{19}NO^3 + aq.$ — Man hat verschiedene Methoden vorgeschlagen um diesen Körper darzu-

(1) Man hat im Opium wenigstens sechs Alkaloïde angetroffen: nähmlich Morphin, Narcotin, Codein, Thebaïn oder Paramorphin, Pseudomorphin und Narcein. Unter diesen Alkaloïden ist das Narcotin das einzige, wovon man einige Metamorphosen kennt; die Formeln des Morphins und des Codeins scheinen festgestellt zu seyn, aber die, welche man für die andern aufgestellt hat, sind höchst ungewiss.

(2) Die durch Liebig und Regnault für das Morphin aufgestellten Formeln waren mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs

stellen. Merck schreibt vor das Opium durch kaltes Wasser auszuziehen, das Extrakt durch Abdampfen zu concentriren und es in der Wärme durch einen grossen Ueberschuss von gepulvertem kohlensaurem Natron zu zersetzen, so lange Ammoniak entweicht. Der Niederschlag wird durch kaltes Wasser gewaschen und in der Kälte durch Alkohol von 0,85 behandelt; er wird dann wieder getrocknet und durch kalte, sehr verdünnte Essigsäure ausgezogen. Die Lösung von M.-Acetat wird endlich durch Ammoniak gefällt, wovon man einen Ueberschuss anwendet. Der gewaschene Niederschlag wird in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus das M. beim Erkalten sich absetzt.

Dieser Körper krystallisirt in Octaëdern oder in rectangulären Säulen, welche in zwei Endflächen auslaufen; er ist glänzend, farblos, durchsichtig, geruchlos und ausserordentlich bitter; die Krystalle schmelzen beim Erhitzen und entbinden 6 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser. Die geschmolzene Masse wird beim Erkalten strahlenförmig; bei einer grösseren Hitze verkohlt sie sich. Dieses Alkaloïd ist in kaltem Wasser schwer löslich; kochendes Wasser löst ungefähr $^{1}/_{500}$ davon auf, wovon der grösste Theil beim Erkalten im krystallinischen Zustande sich absetzt. In der Kälte löst der Alkohol nur sehr wenig davon auf, mehr in der Siedhitze. Diese Lösung ist sehr bitter, alkalinisch und äusserst giftig.

Aether und flüchtige Oele lösen es beinahe nicht auf; diese Unlöslichkeit im Aether erlaubt das M. von Narcotin zu trennen. Wässrige Alkalien lösen es leicht auf; Ammoniak jedoch löst es kaum.

Die Säuren, und sogar verdünnte Essigsäure lösen es am besten und bilden mit ihm *Morphinsalze*, welche meistens

berechnet worden. Für das trockne Morphin haben die Analysen gegeben:

	Liebig.	Regnault.
Kohlenstoff	72,3—72,4	72,8—72,4
Wasserstoff	6,7— 6,8	6,8— 6,9
Stickstoff	5,0— 5,0	5,0 5,0.

Meine Formel erfordert: Kohlenstoff (neues At.) 72,7, Wasserstoff 6,4, Stickstoff 4,8.

krystallisiren, sich leicht im Wasser und im Alkohol auflösen und im Aether unlöslich sind.

Das M. und seine Salze werden durch oxydirende Körper leicht verändert. Mit Salpetersäure färbt es sich roth; ist die Säure concentrirt so erwärmt sich die Masse und entbindet salpetrige Dämpfe. Jodsäure selbst in verdünnter Lösung wird durch M. reducirt und die Flüssigkeit färbt sich durch ausgeschiedenes Jod braun oder gelb. Goldchlorid färbt die Lösungen des M. blau indem Metall reducirt wird; Eisenchlorid färbt sich durch M. tief dunkelblau; allein diese Farbe verschwindet bald. Salpetersaures Silberoxyd wird nach einiger Zeit ebenfalls reducirt; dasselbe findet mit übermangansaurem Kali statt, welches grün wird.

Diese Metamorphosen, welche das M. unter dem Einfluss der Oxydationsmittel erleidet, sind noch unbekannt.

Nitro-Morphin (salpetersaures Morphin). — Man erhält es mit sehr verdünnter Salpetersäure in Form von sternförmig gruppirten Nadeln, welche sich im Wasser leicht auflösen.

Chlorwasserstoff-Morphin (salzsaures Morphin). — $C^{18}H^{19}NO^{3},HCl + 3$ Aq. — Man erhält es leicht in seidenartigen Fasern, welche sich im Wasser leicht lösen und 3 Aeq. = 14 pCt. Krystallwasser enthalten, welches beim Austrocknen vollständig weggeht. Es fällt Quecksilberchlorid in weissen, käseartigen Flocken.

Halbsulfo-Morphin (neutrales, schwefelsaures Morphin). — $(C^{18}H^{19}NO^{3})^{2},SHO^{4} + 2$ Aq. — Farblose, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Säulen, welche sich im Wasser leicht lösen.

Es scheint auch ein saures Salz zu existiren [$C^{18}H^{19}NO^{3}.SH^{2}O^{4}$], welches man durch Uebersättigen des vorhergehenden Salzes durch Schwefelsäure erhält.

Aceto-Morphin (essigsaures Morphin). — $C^{18}H^{19}NO^{3}$ $C^{2}H^{4}O^{2}$? — Krystallisirt in Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind, sich im Wasser leicht lösen und weniger leicht im Alkohol. Ihre Lösung zersetzt sich beim Abdampfen theilweise unter Entwicklung von Essigsäure und Bildung von Morphinkrystallen.

Neunzehnte Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der neunzehnten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der neunzehnten Familie und anderer Familien.
Hellenen $R-^{12}$.	Kohlenwasserstoff.	?	Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Hellenin.
Cerin RO.	Aldehyd.	?	Im Bienenwachse.
Pyrostearol $R-^{2}O$.	Anhydrid?	N.-Stearat scheidet H^2O aus.	?
Campholon $R-^{4}O$.	Acetonid?	?	Trockene Destillation des campholsauren Kalkes (10te Fam.).
Stearat RO^2.	Einbasisches Salz.	N.-Cerin nimmt O auf.	Verseifung des Stearins.
Margaralkohol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Margarinsäure (17te Fam.).
Oleomethol $R-^{2}O^2$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Oelsäure (18te Fam.) durch Holzgeist.
Butyrolealkohol $R-^{2}O^2$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Butterölsäure (17te Fam.).
Choloïdat $R-^{6}O^3$?	Einbasisches Salz.	?	Einwirkung der Säuren auf Galle (21te Fam.).
Chinovat $R-^{8}O^5$?	Einbasisches Salz.	?	In der Rinde von *China nova*.
Usnin $R-^{22}O^7$.	Einbasisches Salz.	?	In gewissen Flechten.

Geschlecht Hellenen R^{-12}.

679. Kohlenwasserstoff; Produkt der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf normal-Hellenol;

$$C^{21}H^{28}O^{3} = 2CO + H^{2}O + C^{19}H^{26}.$$

Normal-Hellenen. — $C^{19}H^{26}$? — Destillirt man normal-Hellenol über wasserfreier Phosphorsäure, so geht ein flüssiger Kohlenwasserstoff über, und es entweicht Kohlenoxydgas. Die Phosphorsäure hält die Bestandtheile des Wassers und eine schwarze pechartige Substanz zurück.

Gehörig rectificirt stellt das normal-H. (1) eine gelbliche Flüssigkeit dar, leichter als Wasser, von schwachem, dem Aceton ähnlichem Geruch. Es siedet zwischen 285 und 295°. Rauchende Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf es ein; allein durch gelindes Erhitzen des Gemisches bildet sich eine klare, braunrothe Flüssigkeit. Verdünnt man sie mit Wasser und sättigt sie durch kohlensauren Baryt, so bleibt ein gepaartes Salz (*Baryum-Sulfohellenat*) in Auflösung. Dasselbe ist sehr bitter, im Wasser leicht löslich und krystallisirt nicht (Gerhardt).

Geschlecht Cerin RO.

680. Aldehyd, mit den GG. Acetol (2te Fam.), Butyrol (4te Fam.), Cetin (16te Fam.) u. s. w. homolog. Die normalgattung kommt in dem Wachse der Bienen vor und verwandelt sich durch Oxydation in Stearinsäure.

Normal-Cerin (Stearinaldehyd, Cerin, Ceraïn, Cerinsäure, Bienenwachs). — $C^{19}H^{38}O$ (Gerhardt). — Man pflegt gewöhnlich zu sagen, dass das Bienenwachs ein Gemisch in gleichen Verhältnissen von zwei isomeren Körpern: das *Cerin* und das *Myricin* ist, welche sich nur durch ihre Löslichkeit von einander unterscheiden (2).

(1) Man sehe meine neuen Analysen in *Ann. de Chim. et de Phys. 3ième Série* t. XII. p. 191.

(2) Lewy (*Comptes-rendus de l'Acad.* t. XX. p. 36.) nimmt

Das Cerin schmilzt bei 62°,5 und löst sich in kochendem Alkohol. Das Myricin ist in kochendem Alkohol und Aether beinahe unlöslich, schmilzt bei gelinder Wärme und fängt bei 66°,5 an zu erstarren. Aus einer heissen, alkoholischen Lösung krystallisirt das Myricin beim Erkalten in kleinen, sehr feinen Nadeln (Boude und Boissenot, Ettling, Lewy).

Wenn ich nicht irre, so sind diese beiden Bestandtheile des Wachses nur Modifikationen eines und desselben Körpers; das Myricin ist verdichteter als das Cerin, was bis auf einen gewissen Grad die Verschiedenheit der Löslichkeit erklärt. Amylon und Dextrin (579) zeigen ein ganz ähnliches Verhalten. Man könnte auch zwischen dem Cerin und dem Myricin ein ähnliches Verhältniss annehmen, wie zwischen Aldehyd und Metaldehyd; jedoch erscheint mir die erste Vermuthung wahrscheinlicher.

Behandelt man das Bienenwachs durch eine concentrirte Kalilösung, so verwandelt es sich ganz in eine lösliche Seife ([1]) ohne Bildung von Glycerin. Uebrigens röthet das geschmolzene Cerin Lackmuspapier (Lewy).

Behandelt man es im Metallbade durch Kalium-Kalk, so verwandelt sich das Cerin in Stearat unter Entwicklung von Wasserstoffgas (Lewy).

$$C^{19}H^{38}O + (KH)O + C^{19}(H^{37}K)O^2 + H^2.$$

darin noch eine dritte Substanz an, das *Cerolein*, welches nach ihm sehr weich ist, bei 28°,4 schmilzt, im Alkohol und im Aether sich leicht löst und sauer reagirt. Das Wachs enthält ungefähr 4 bis 5 pCt. dieses Körpers, welcher wahrscheinlich durch Einwirkung der Luft auf Cerin oder Myricin gebildet wird, denn er enthält weniger Kohlenstoff und Wasserstoff (78,74 Kohlenst. und 12,5 Wasserst.).

(1) Lewy nennt das Produkt der Einwirkung von kochendem Kali auf Cerin *Cerinsäure*. Sie ist weiss, krystallisirbar und schmilzt bei 65°. Im Weingeist und im Aether löst sie sich selbst in der Wärme sehr schwer; leichter in absolutem Alkohol. Die Analyse hat gegeben: Kohlenstoff 79,8, Wasserstoff 13,7.

Das Myricin liefert gleichfalls die *Myricinsäure*, welche bei 60°,5 schmilzt. Diese beiden Säuren scheinen mir nur mehr oder weniger verdichtetes Wachs zu seyn.

Bei der trockenen Destillation liefert es eine butterförmige Masse und ein flüssiges Oel, und während der ganzen Dauer der Operation entweichen kohlensaures Gas und Kohlenwasserstoffgas. Das übergegangene Oel besteht aus Kohlenwasserstoffen R, homolog mit ölbildendem Gas. Der feste Stoff besteht aus Margarinsäure und aus Paraffin $C^{24}H^{50}$. Man hat übrigens:

$$2[C^{19}H^{38}O] = C^{17}H^{34}O^2 + C^{21}H^{42}$$
$$2[C^{19}H^{38}O] = CO^2 + C^{24}H^{50} + C^{13}H^{26}.$$

Unter dem Einfluss der Salpetersäure liefert das Wachs nach einander Margarinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure u. s. w., wie die Stearinsäure unter ähnlichen Umständen (Gerhardt, Lewy, Ronalds).

Beim Vergleichen des gebleichten Wachses mit ungebleichtem hat Lewy gefunden, dass letzteres mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthält und dass dieser Unterschied bis auf 1 pCt. sich belaufen kann.

Kalium-Cerin (Kalium-Cerinat). — $C^{17}(H^{37}K)O$, — Es ist die lösliche Seife, welche man durch Behandeln von Wachs mit kochender Kalilauge erhält (233).

Geschlecht Pyrostearol $R-^2O$.

681. Wasserfreie Phosphorsäure greift in der Wärme normal-Stearat an und nimmt H^2O weg:

$$C^{19}H^{38}O^2 = H^2O + C^{19}H^{36}O.$$

Normal-Pyrostearol. — $C^{19}H^{36}O$. — Man schmelzt auf dem Wasserbade Talgsäure mit wasserfreier Phosphorsäure und zieht das Produkt durch kochendes Wasser aus. Es bildet sich so eine gelatinöse Masse, welche man durch kochenden Alkohol von der überschüssigen Talgsäure befreit. Das normal-P. stellt eine gelbliche, brüchige und kaum krystallinische Substanz dar, welche leichter ist als Wasser und zwischen 54 und 60° schmilzt. Es ist in kochendem Alkohol beinahe unlöslich, löst sich aber leicht im Aether. Kali wirkt selbst in

der Siedhitze kaum auf es ein. Concentrirte Salpetersäure greift es in der Wärme an und verwandelt es in eine wachsähnliche Masse, welche dieselbe zu seyn scheint wie die, welche man mit Pyromargarol erhält (657).

Geschlecht Campholon $R-^4O$.

682. *Normal-Campholon.* — $C^{19}H^{34}O$. — Oelartige Flüssigkeit, welche Delalande bei der trockenen Destillation des Calcium-Campholates erhalten hat (525):

$$2C^{10}(H^{17}Ca)O^2 = CO^2,Ca^2O + C^{19}H^{34}O.$$

Geschlecht Stearat RO^2.

683. Einbasisches Salz, mit den GG. Formiat. Acetat, Butyrat, Valerat, Myristat, Aethalat, Margarat u. s. w. homolog. Oxydationsprodukt des Wachses (673), Verseifungsprodukt des im Hammelstalg u. s. w. vorkommenden Stearins:

$$C^{19}H^{38}O + O = C^{19}H^{38}O^2.$$

Normal-Stearat (Stearinsäure, Talgsäure). — $C^{19}H^{38}O^2$ (Gerhardt). — Man erhält diesen Körper durch Verseifung des Talgs durch Kali oder Kalk, Zersetzen der Seife durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure und wiederholtes Krystallisiren des Produktes aus absolutem Alkohol, bis sein Schmelzpunkt bei 75° constant bleibt.

Man kann ihn auch durch Vermischen des Talgs mit seinem halben Gewichte concentrirter Schwefelsäure, Erwärmen auf dem Wasserbade und Ausziehen der Glycerinschwefelsäure durch kochendes Wasser erhalten. Die Stearinsäure schwimmt dann oben auf und wird wie vorher gereinigt.

Um die käufliche Säure, mit welcher man die Stearinkerzen verfertigt, zu reinigen, presst man sie zuerst zwischen Eisenplatten aus und krystallisirt sie dann aus Alkohol.

Die Stearinsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln; sie löst sich leicht im Alkohol auf, noch besser im Aether, und ist im Wasser unlöslich. Sie schmilzt

bei 75° und wird bei 70° fest (Chevreul). Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu glänzenden, weissen, fettanzufühlenden Nadeln. Im geschmolzenen Zustande oder in Alkohol aufgelöst röthet sie Lackmus.

Man kann sie im luftleeren Raume ohne Zersetzung destilliren. Bei der gewöhnlichen Destillation verwandelt sie sich in Margarinsäure (658), zugleich geht etwas Wasser und Kohlensäure über nebst einem Kohlenwasserstoff R und neutralen sauerstoffhaltigen Substanz (*Stearon* oder *Margaryloxyd* $C^{37}H^{74}O$):

$$C^{19}H^{38}O^2 = C^{17}H^{34}O^2 + C^2H^4.$$
$$2[C^{19}H^{38}O^2] = CO^2 + H^2O + C^{37}H^{74}O.$$

Destillirt man Stearinsäure mit dem vierten Theile ihres Gewichtes Aetzkalk, so erhält man eine butterartige Masse, welche aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff R besteht und aus derselben neutralen, bei 82° schmelzbaren Substanz; die, welche man mit Margarinsäure erhält (*Margaron*) schmilzt bei 77° (Redtenbacher, Varrentrapp).

Erhitzt man sie mit concentrirter Salpetersäure, so liefert sie Margarinsäure und nach einander dieselben Oxydationsprodukte, welche diese letztere unter ähnlichen Umständen bildet (Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Azoleinsäure, Bernsteinsäure u. s. w.).

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, bildet sie einen eigenthümlichen neutralen Körper (674):

$$C^{19}H^{38}O^2 = H^2O + C^{19}H^{36}O.$$

Kalium-Stearat (neutrales stearinsaures Kali). — $C^{19}(H^{37}K)O^2$. — Um dieses Salz zu erhalten digerirt man Stearinsäure mit ihrem Gewichte Aetzkali, welches man in 20 Th. Wasser aufgelöst hat. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich das Kalium-Stearat in krystallinischen Körnern ab. Man drückt sie aus und krystallisirt sie wieder aus Alkohol. Man erhält so glänzende, fettanzufühlende Schuppen von alkalischem Geschmack. Vermischt man dieses Salz mit 10 Th. kalten Was-

sers, so gesteht es nach und nach zu einer schmierigen Masse, indem es durch das Wasser zersetzt wird. Durch Zusatz von noch mehr Wasser scheiden sich krystallinische Schuppen ab. Diese Zersetzung erfolgt auch durch Zusatz von viel Wasser zu der alkoholischen Lösung (Chevreul).

Man nimmt gewöhnlich an, dass unter diesen Umständen das neutrale Salz in Kali und in ein saures Salz verwandelt wird (*Bistearat*) und dass letzteres durch Zusatz von einer noch grösseren Menge Wasser selbst in Kali und in ein anderes saures Salz (*Quadristearat*) zerfällt. Allein man kann nicht beweisen, dass die Produkte, welche sich unter den angegebenen Umständen bilden, eine constante Zusammensetzung besitzen; es ist rationeller anzunehmen, dass diese sogenannten sauren Salze nur Gemische von Kalium-S. mit mehr oder weniger normal-S. sind, in Verhältnissen, die, je nach der Menge mit der Temperatnr des zugesetzten Wassers sich ändern.

Das Kalium-S. ist im Aether und in Kochsalzlösung unlöslich.

Natrium-Stearat. — $C^{19}(H^{37}Na)O^{2}$. — Man erhält es wie das vorhergehende Salz; seine heissgesättigte alkoholische Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Gallerte und setzt nach und nach Blättchen ab. Wasser zersetzt es weniger leicht als das vorhergehende Salz; kochendes Wasser ganz auf eine ähnliche Weise (Chevreul).

Eine alkoholische Lösung van Kalium- oder Natrium-S. fällt Lösungen von Baryt, Kalk, Strontian, Blei und Silber weiss.

Baryum-Stearat. — $C^{19}(H^{37}Ba)O^{2}$. — Weisses, unlösliches, geschmack- und geruchloses Pulver, welches bei einer hohen Temperatur schmilzt (Chevreul).

Silber-Stearat. — $C^{19}(H^{37}Ag)O^{2}$. — Es erscheint in Form eines weissen, voluminösen, sehr leichten Niederschlags (Redtenbacher).

Blei-Stearat. — $C^{19}(H^{37}Pb)O^{2}$. — Es ist der weisse Niederschlag, welchen man durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Kalium- oder Natrium-S. mit einer sauer reagirenden Lösung von Bleizucker erhält.

Es scheinen auch ein oder mehrere überbasische Salze zu existiren.

Geschlecht Margaralkohol RO^2.

684. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Formomethol (2te Fam.), Formalkohol (3te Fam.), Acemethol (3te Fam.), Acetalkohol (4te Fam.), Butyralkohol (6te Fam.), Stearalkohol (21te Fam.) u. s. w. homolog; mit dem G. Stearat isomer.

Normal-Margaralkohol (Margarinsäureäther). — $C^{19}H^{38}O^2$. — Dieser Aether wird mit Schwefelsäure, Margarinsäure (658) und Alkohol dargestellt. Man kann ihn auch durch Durchleiten eines Stromes von H*Cl* in eine alkoholische und heisse Lösung von Margarinsäure erhalten. Man reinigt ihn durch Sieden mit einer schwachen Kalilauge, dann durch Destillation (Laurent).

Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei $21^0{,}5$ und wird beim Erkalten krystallinisch. Löst man eine kleine Menge davon in wässrigem und bei 40^0 erwärmtem Alkohol auf, so dass die Lösung nicht dadurch gesättigt wird und lässt sie bei $+ 8^0$ erkalten, so scheidet sich der Aether in schönen, ziemlich ansehnlichen Krystallen ab, welche beinahe den Glanz des Diamantes besitzen (Bromeis).

Geschlecht Oleomethol $R{-}^2O^2$.

685. Einalkoholischer Aether, mit dem G. Olealkohol (20te Fam.) homolog.

Normal-Oleomethol — $C^{19}H^{36}O^2$. — Ich werde zwei Modifikationen unterscheiden.

α) *Methylen-Oleat.* — Oelartige Flüssigkeit; spec. Gew. 0,879 bei 18^0; salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt sie in die folgende Modifikation.

(β) *Methylen-Elaïdat.* — Man stellt es wie den Elaïdinäther (10te Fam.) dar, entweder mit Holzgeist, elaïdinsaurem Natron und Schwefelsäure, oder mit Elaïdinsäure; es ist ölartig; spec. Gewicht 0,872 bei 18^0 (Laurent).

Geschlecht Butyrolealkohol $R-^{2}O^{2}$.

686. Einalkoholischer Aether, mit dem vorhergehenden G. isomer und homolog.

Normal-Butyrolealkohol (Butterölsäureäther). — $C^{19}H^{36}O^{2}$. — Dieser Aether ist eine sehr flüssige, beinahe farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und Geschmack. Bei der Destillation zersetzt er sich vollständig (Bromeis).

Geschlecht Choloïdat $R-^{6}O^{3}$.

687. Einbasisches Salz: Zersetzungsprodukt der Galle (21te Fam.) durch die Säuren.

Normal-Choloïdat (Choloïdinsäure). — $C^{19}H^{32}O^{3}$? — Dieser Körper ([1]) ist leicht darzustellen. Man lässt die in 12 bis 15 Th. Wasser aufgelöste Galle mit einem Ueberschusse von Salzsäure 2 bis 3 Stunden lang sieden und lässt die Flüssigkeiten erkalten. Das normal-C. setzt sich dann als eine feste Masse ab; man giesst nun die Flüssigkeit ab und schmilzt das Produkt mehrere Male mit Wasser um es von Salzsäure ganz zu befreien. Nachher wird es gepulvert, in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst und die Lösung mit Aether geschüttelt um das Cholesterin und die Margarinsäure auszuziehen; zuletzt wird es im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Es enthält immer etwas Kochsalz (Demarçay).

Hat man die Einwirkung der Salzsäure zu lange fortgesetzt, so bildet sich ein neutraler harzartiger Stoff, der in absolutem Alkohol unlöslich ist und dem Berzelius den Namen *Dyslisin* gegeben hat.

Das normal-C. ist eine nicht flüchtige, fette Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und im trockenen Zustande erst über 100° schmilzt. Es ist gelb, geruchlos, von sehr

(1) Die Chemiker, welche diesen Körper analysirt haben, haben nicht immer dieselben Resultate erhalten. Nach Demarçay soll er enthalten: Kohlenstoff 73,5—73,2, Wasserstoff 9,5. Theyer und Schlosser haben darin gefunden: Kohlenstoff 72,6, Wasserstoff 10,1. Meine Formel ist also nur provisorisch aufgestellt.

bitterem Geschmack und leicht zu pulvern. In kochendem Wasser erweicht es sich zu einer braunen zähen Masse.

Es löst sich sehr leicht in Alkohol, selbst in schwachem; im Wasser ist es schwer löslich, in Aether beinahe unlöslich. Seine Lösung röthet Lackmus und zersetzt schon in der Kälte die Carbonate unter Brausen.

Säuren fällen es aus seinen Lösungen in Alkalien in gelben Flocken, welche in der Hitze flüssig werden.

Die Verbindungen der Choloïdinsäure mit Alkalien werden leicht durch Wasser zersetzt. Es ist schwer sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Die Blei-, Kupfer-, Silber- und Baryum-Choloïdate werden durch Fällen mit den entsprechenden Salzen dargestellt. Man hat sie nie von constanter Zusammensetzung erhalten.

Die Zink-, Mangan-, Eisen-, Blei-, Kupfer- und Silber-C. sind flockige Niederschläge, welche durch vorsichtiges Erhitzen körnig werden und gegen 80° schmelzen. Sie sind alle im Wasser etwas löslich (Demarçay).

Geschlecht Chinovat $R^{-8}O^5$.

688. Einbasisches Salz; durch Pelletier und Caventou in der Rinde von *China nova* gefunden.

Normal-Chinovat (Chinovasäure, Chinovabitter). — $C^{19}H^{30}O^5$. — Wöhler und Schnedermann haben folgende Methode angewendet um diesen Körper darzustellen. Man zieht die Rinde durch Kalkmilch aus und fällt die filtrirte Lösung durch Salzsäure. Man löst den Niederschlag durch Ammoniak auf und entfärbt die Lösung durch Thierkohle; man fällt von neuem durch Salzsäure und wiederholt diese Operation, bis das Produkt farblos geworden ist. Nachher löst man es in Alkohol auf und fällt es durch Wasser.

Man erhält so das normal-C. in Form von gummiartigen Fragmenten; es ist weiss, zerreiblich und sehr bitter. Wasser löst es beinahe nicht auf; Alkohol löst es leicht in der Wärme.

Es löst sich in Alkalien auf und bildet amorphe Verbindungen. Seine Metamorphosen sind noch unbekannt.

Kupfer-Chinovat. — $C^{19}(H^{29}Cu)O^{5}$. — Man erhält es durch Fällen einer alkoholischen Lösung von normal-Ch. durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kupferoxyd. Es ist ein hellbrauner Niederschlag.

Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen weissen Niederschlag, welcher noch Acetat enthält.

Geschlecht Usnin $R-^{12}O^{7}$.

689. Diese Normalgattung kommt in mehreren Flechten vor, z. B. in *Usnea florida Hoffm.*. *Usnea hirta*, *Usnea plicata* und in *Cladonia rangiferina*, *Parmelia purpuracea* u. s. w.

Normal-Usnin (Usninsäure). — $C^{19}H^{16}O^{7}$ (1). — Man digerirt die Flechten bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage lang mit Aether, filtrirt und destillirt den grössten Theil des Aethers ab; der mit Alkohol vermischte Rückstand setzt beim Erkalten schwefelgelbe Krystalle von U. ab, welche man durch Waschen mit kochendem Alkohol reinigt.

Die Krystalle sind zerbrechlich und liefern ein sehr elektrisches Pulver. Sie schmelzen bei 200° zu einer harzartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Masse erstarrt. Bei einer höheren Temperatur verkohlen sie sich unter Entbindung eines sehr stechenden Dampfes, welcher sich zu unverändertem U. condensirt.

Mit Wasser verhält sich das U. wie ein Harz, indem es nicht benetzt wird. Kochender Alkohol löst kaum Spuren davon auf, allein Aether löst es leicht.

Es löst sich in kochendem Terpenthinöl auf und setzt sich beim Erkalten in Krystallen ab.

Alkalien lösen es leicht. Bei einem Ueberschuss von Aetzkali färben sich die Lösungen an der Luft, besonders in der Wärme, carmoisinroth; die Flüssigkeit wird sogar zuletzt ganz schwarz. Ammoniak bewirkt dieselbe Färbung.

(1) Diese Formel ist äusserst zweifelhaft und wird durch die Reaktionen nicht unterstützt. Man sehe für das Nähere *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. XLVIII. S. 12 und Bd. XLIX. S. 103.

Salpetersäure verwandelt sie in der Wärme in ein gelbes Harz. Salzsäure und Chlor wirken kaum auf U.

Die Reaktionen dieses Körpers sind noch nicht genau bekannt.

Kalium-Usnin. — Man erhält es mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Kali; da es schwer löslich ist, so krystallisirt es beim Erkalten; um es zu reinigen krystallisirt man es aus wässrigem Alkohol. Enthält das angewandte U. Harz, so kann dieses die regelmässige Krystallisation des Kalium-U. verhindern.

Doppeltkalium-Usnin. — Dieses Salz gleicht dem vorhergehenden; es ist jedoch leichter zersetzbar und wird leicht braun. Man erhält es in seidenartigen, zu Sternen gruppirten Krystallen.

Ammoniak-Usnin. — Man erhält es in Form von Nadeln, beim Durchleiten von Ammoniakgas durch absoluten Alkohol, in welchem man normal-U. suspendirt hat.

Die Erd- und Metallgattungen des G. Usnin sind beinahe alle im Wasser unlöslich. Sie lösen sich im Alkohol. Aether entzieht ihnen normal-Usnin.

Baryum-Usnin. — $C^{19}(H^{15}Ba)O^{7}$? — Es krystallisirt leicht aus Alkohol; die Lösung wird an der Luft rasch braun.

Silber-Usnin. — Weisses Salz, welches sich rasch zersetzt, indem es schwarz wird.

Kupfer-Usnin. — $C^{19}(H^{15}Cu)O^{7}$? — Man erhält es in Form eines grünen Niederschlages. Er wird beim Pulvern electrisch.

Alle Metallgattungen des G. Usnin werden leicht durch schwache Säuren zersetzt; ihre Darstellung gelingt leicht, wenn das normal-U. frei von Harz ist (Knop).

Zwanzigste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwanzigsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwanzigsten Familie und anderer Familien.
Heveen R.	Kohlenwasserstoff.	?	Trockene Destillation des Cautschoucs.
Metacamphydren $R-^{6}$.	Halhydrid-Kohlenwasserstoff.	?	Einwirkung von HC*l* oder HB*r* auf Tereben (10te Fam.).
Metacamphen $R-^{8}$.	Kohlenwasserstoff.	Trockene Destillation des G. Pinat (Colophonium).	Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpenthinöl.
Ceroxylin RO.	Aldehyd.	?	Im Palmwachse.
Benzostilbin $R-^{26}O$.	?	?	Zersetzung des Hydrobenzamids (21te Fam.) durch Kali.
Stearimethol RO^{2}.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Stearinsäure (19te Fam.) durch Holzgeist.
Anamirtalkohol RO^{2}.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Anamitinsäure (18te Fam.).
Olealkohol $R-^{2}O^{2}$.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Oelsäure (18te Fam.).
Pinat $R-^{10}O^{2}$.	Einbasisches Salz.	Metacamphen verliert H^{2} und nimmt durch Oxydation O^{2} auf.	Oxydation der Terpenthinsäure an der Luft (10te Fam.).
Benzolon $R-^{26}O^{2}$.	?	?	Zersetzung des Hydrobenzamids (21te Fam.) durch Kali.
Pyrolithofellat $R-^{6}O^{3}$.	?	Normal-Lithofellat scheidet $H^{2}O$ aus.	?
Subericerin.	?	?	Im Korke.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwanzigsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zwanzigsten Familie und anderer Familien.
Oxyfellat $R-{}^{10}O^3$.	Einbasisches Salz?	Einwirkung von Salpetersäure auf das G. Lithofellat.	?
Lithofellat $R-{}^{4}O^4$.	Einbasisches Salz.	?	In den Darmsteinen.
Cholat $R-{}^{8}O^4$.	Einbasisches Salz.	?	Einwirkung von Kali auf Galle (21te Fam.).
Asaron $R-{}^{14}O^5$.	?	?	In der Asarumwurzel.
Subericerat $R-{}^{8}O^6$.	Einbasisches Salz.	N.-Subericerin nimmt unter dem Einfluss der Salpetersäure O^3 auf.	?
Cnicin $R-{}^{14}O^7$.	?	?	In den Blättern von *Caudrus benedictus*.
Amygdalat $R-{}^{14}O^{12}$.	Einbasisches Salz.	Einwirkung d. Alkalien auf n.-Amygdalin.	?
Oppiammon $R-{}^{21}NO^8$.	Amid.	?	Einwirkung des Ammoniaks auf Opiansäure (10te Fam.).
Amygdalin $R-{}^{13}NO^{11}$.	?	?	In den bittern Mandeln.
Cinchonin $R-{}^{16}N^2O$.	Alkaloïd.	?	In den Chinarinden.
Chinin $R-{}^{16}N^2O^2$.	Alkaloïd.	?	In den Chinarinden.
Chelidonin $R-{}^{21}N^3O^3$.	Alkaloïd.	?	In *Chelidonium majus*.

a) Stickstofffreie Verbindungen.

Geschlecht *Heveen* R.

690. Kohlenwasserstoff, mit den GG. Aetheren, Butyren, Paramilen, Amilen, Oleen, Ceten u. s. w. homolog.

Normal-Heveen. — $C^{20}H^{40}$. — Condensirt man die Produkte der trockenen Destillation des Cautschoucs, so erhält man nach Bouchardat unter anderen Produkten (510) einen Kohlenwasserstoff R., dessen Siedpunkt bei 315° liegt. Er ist gelb, ölartig und besitzt einen scharfen Geschmack. Er verschluckt Chlorgas rasch, indem er weich wird wie Wachs. Schwefelsäure färbt ihn roth und zerlegt ihn in einen andern Kohlenwasserstoff, welcher bei 228° siedet.

Erwägt man, dass sich bei der trockenen Destillation des Cautschoucs, zugleich mit H. Butyren C^4H^8, Paramylen oder Cautschen C^5H^{10} und wahrscheinlich andere Kohlenwasserstoffe R. sich bilden, so kann man mit ziemlicher Gewissheit den Schluss ziehen, dass der Cautschouc selbst dieser homologen Reihe angehört und einen Kohlenwasserstoff darstellt, dessen Aequivalent so beträchtlich ist, dass dieser Körper nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und sich bei der Destillation in mehrere flüchtige isomere Verbindungen zerlegt.

Vielleicht ist das feste Rosenöl auch $C^{16}H^{32}$ oder $C^{20}H^{40}$; sein Siedpunkt liegt zwischen 280° und 300°. Das rohe Oel enthält ausserdem einen sauerstoffhaltigen Körper (de Saussure, Göbel, Blanchet und Sell).

In gewissen Erdpechlagern hat man fossile Wachse gefunden, wovon einige wahrscheinlich derselben homologen Reihe angehören, z. B. das *Ozokerit*, welches man in der Moldau bei Slamick gefunden hat. Diese Substanz ist ein Gemisch von zwei oder mehreren Kohlenwasserstoffen. Unterwirft man sie der trockenen Destillation, so liefert sie Gase, ölartige Substanzen und einen krystallinischen Stoff, welchen Malaguti Wachs des Ozokerits genannt hat. Derselbe ist perlmutterglänzend, schmilzt

bei 56°, siedet bei 300°. Malaguti hat darin gefunden 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff.

Durch Einwirkung von Chlorzink auf Kartoffelfuselöl (345) hat Balard eine Flüssigkeit (*Metamilen*) von aromatischem Geruch erhalten, deren Siedpunkt zwischen 240° und 280° lag. Möglicherweise könnte sie mit Bouchardat's Heveen identisch seyn.

Geschlecht Metacamphydren R_{-}^{6}.

691. Halhydrid-Kohlenwasserstoff, dessen Halydgattungen sich durch Einwirkung von HCl oder HBr auf normal-Camphen Mod. β, (510) bilden.

Chlor-Metacamphydren (Tereben-Monohydrochlorat). — $C^{20}(H^{33}Cl)$. — Man erhält es durch Einleiten von salzsaurem Gas in Deville's Tereben. Es ist ein sehr flüssiges Oel, dessen spec. Gew. 0,902 bei 20° ist und dessen Geruch etwas campherartiges hat (Deville).

Brom-Metacamphydren (Tereben-Monobromhydrat) — $C^{20}(H^{33}Br)$. — Bildet sich durch Einwirkung von HBr auf Tereben; man entfernt den Ueberschuss von Säure durch Filtriren des Produktes über Kreide. Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 24° 1,021 ist.

Geschlecht Metacamphen R_{-}^{8}.

692. Kohlenwasserstoff; entsteht bei der trockenen Destillation des Colophoniums oder durch eine Molecularumsetzung des G. Camphen.

Normal-Metacamphen (Colophen, Fremy's Resinein). — $C^{20}H^{32}$. — Ich habe (97) schon angegeben, wie man diesen Körper mit Schwefelsäure und Terpenthinöl darstellt. Man rectificirt ihn durch Destillation über Kalium-Antimon.

Destillirt man Colophonium rasch über freiem Feuer, so erhält man Wasser, einen verkohlten Rückstand und eine grosse Menge von H. (Deville).

Das M. ist im durchfallenden Lichte farblos; im Reflexionslichte tief indigblau.

Sein spec. Gew. ist 0,940 bei 9°. Sein Siedpunkt liegt ungefähr bei 310 oder 315°. Es hat keine Einwirkung auf das polarisirte Licht.

Es verschluckt salzsaures Gas, indem es sich erhitzt und ein indigblaues Produkt liefert (salzsaures Colophen).

Es nimmt auch Chlorgas unter Wärmeentwicklung auf, und verwandelt sich ohne Gasentwicklung in ein Harz, welches dem Colophonium sehr gleicht. Dieses Produkt krystallisirt aus Alkohol in kleinen nadelförmigen Krystallen, welche $C^{20}H^{32}Cl^{4}$ zu enthalten scheinen (Deville).

Fremy's *Resinein* ist wahrscheinlich nur unvollkommen gereinigtes Colophen.

Geschlecht Ceroxylin RO.

693. Aldehyd, mit den GG. Acetol, Cetin, Cerin, Cerosie u. s. w. homolog, kommt im Palmwachse vor.

Normal-Ceroxylin. — $C^{20}H^{40}O$ (1). — Das Palmwachs wird durch *Ceroxyton Andicola,* einer in Neugranada sehr gemeinen Palmenart, hervorgebracht. Diese Substanz stellt ein weissgraues Pulver dar, welches die Rinde der Palme überzieht. Gereinigt ist sie gelbweiss; sie ist in kochendem Alkohol kaum löslich und fällt beim Erkalten nieder. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 72° (Lewy).

Die Reaktionen des Palmwachses sind noch nicht untersucht worden.

Geschlecht Benzostilbin $R^{-16}O$.

694. Zersetzungsprodukt des normal-Hydrobenzamids (21te Fam.) durch Kalihydrat:

$$C^{21}H^{18}N^{2} + 3H^{2}O = CO^{2} + 2NH^{3} + H^{4} + C^{20}H^{14}O.$$

Normal-Benzostilbin. — $C^{20}H^{14}O$. — Es bildet sich

(1) Die Analogie des Palmwachses mit dem Bienenwachse lässt mich vermuthen, dass diese Formel richtig ist; sie erfordert Kohlenstoff 81,0, Wasserstoff 13,4. Lewy hat gefunden, Kohlenstoff 80,7, Wasserstoff 13,3.

bei der Darstellung des Benzolons (man sehe weiter unten). Es löst sich mit einem gelben Oele in Alkohol auf, wenn man das bei dieser Darstellung erhaltene gelbe Pulver mit Alkohol auszieht. Dieses beigemischte Oel (Benzen?) ertheilt dem B. die Eigenschaft, sich in Alkohol aufzulösen; denn im reinen Zustande löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum darin auf, in der Siedhitze etwas leichter.

Behandelt man diese Lösung mit einer kleinen Menge Salzsäure oder Chlor, so fällt das B. in Flocken nieder, welche aus kleinen Krystallen bestehen.

Salzsäure ertheilt der Lösung eine blutrothe Farbe. Durch die Ruhe oder beim Erhitzen verschwindet diese Färbung vollständig und alles B. setzt sich in kleinen Krystallen ab. Leitet man Chlorgas in die gelbe Lösung, so entfärbt sie sich augenblicklich und erstarrt beinahe zu einem Brei, in Folge der grossen Menge B., welches sich absetzt (1).

Acht bis zehn Tropfen concentrirte Salzsäure auf ein Pfund Flüssigkeit oder einige Cubik-Centimeter Chlor reichen hin, um diese Erscheinungen hervorzubringen.

Aus Aether setzt es sich in grösseren Krystallen ab. Sie schmelzen bei 244°,5 und sublimiren sich hei einer höheren Temperatur, indem sie sich grösstentheils zersetzen.

Das B. löst sich mit rother Farbe in Schwefelsäure auf. Erhitzt man es mit concentrirtem Kali, so entwickelt es einen farblosen Dampf, welcher einen Geraniumgeruch besitzt (Rochleder).

Geschlecht Stearimethol RO^2

695. Einalkoholischer Aether; mit den GG. Formalkohol, Acetalkohol, Acetamylol, Margaralkohol, Stearalkohol u. s. w. hmolog.

Normal-Stearimethol (stearinsaures Methyloxyd). — C^{20}

(1) Nach Rochleder wäre das Benzostilbin $C^{31}H^{22}O^2$. Allein seine Analysen sind mit einem falschen Atomgewicht berechnet. Sie haben gegeben: Kohlenstoff 86,5, Wasserstoff 5,3. Meine Formel erfordert: Kohlenstoff 86,8, Wasserstoff 5,18.

$H^{40}O^2$. — Krystallinische, halbdurchsichtige, bei 85° schmelzbare Masse, welche im Wasser unlöslich ist (Lassaigne).

Geschlecht Anamirtalkohol RO^2.

696. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Formalkohol, Acetalkohol, Margarimethol, Margaralkohol u. s. w. homolog; mit dem G. Stearimethol homolog und isomer.

Normal-Anamirtalkohol (Stearophansäureäther). — $C^{20}H^{40}O^2$. — Um ihn zu erhalten leitet man salzsaures Gas mehrere Stunden lang durch eine alkoholische und heisse Lösung von Anamirtinsäure (667). Es scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein beinahe farbloses Oel ab, welches beim Erkalten fest wird. Durch Zusatz von Wasser zu der Flüssigkeit erhält man noch mehr davon. Um diesen Aether zu reinigen behandelt man ihn mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron und zuletzt durch Wasser allein (Francis).

Er stellt eine weisse, feste, halb durchsichtige, leicht zerreibliche und bei 32° schmelzbare Masse dar. Er ist in der Kälte geruchlos, beim Erhitzen nimmt er einen schwachen Geruch an. Er schmilzt auf der Zunge, indem er ein Gefühl von Kälte hervorbringt und besitzt den Geschmack der Butter. Er ist kaum flüchtig und zersetzt sich theilweise bei der Destillation.

Geschlecht Olealkohol $R^{-2}O^2$.

697. Einalkoholischer Aether.

Normal-Olealkohol. — $C^{20}H^{38}O^2$? — Man erhält ihn in folgenden zwei Modifikationen:

α) Oelsäureäther. Um diesen Aether zu bereiten löst Varrentrapp 1 Th. Oelsäure in beiläufig 3 Mal seinem Volum Alkohol auf und leitet einen raschen Strom von salzsaurem Gas durch diese Lösung. Das Gemisch erwärmt sich etwas und die Aetherifikation erfolgt alsobald. Nach einigen Minuten scheidet sich aller normal-O. von der weingeistigen Flüssigkeit aus, bevor noch der Alkohol durch salzsaures Gas gesättigt ist.

Es ist nicht vortheilhaft das Gas bis zur vollständigen Sät-

tigung hindurchzuleiten, weil sonst das Produkt sich theilweise zersetzen würde.

Man kann diesen Aether auch durch Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure, Alkohol und Oelsäure erhalten (Laurent).

Er ist farblos, im Alkohol leicht löslich und besitzt ein spec. Gewicht von 0,871 bei 18° (Laurent). Er kann nicht ohne Veränderung destillirt werden, sondern liefert unter diesen Umständen Alkohol, einen Kohlenwasserstoff und einen merklichen Rückstand von Kohle (Varrentrapp). Lässt man ihn 24 Stunden lang mit salpetersaurem Quecksilberoxydul stehen, so verwandelt er sich in die folgende Modifikation.

β) Elaïdinsäureäther. Um ihn zu erhalten lässt man ein Gemisch von 2 Th. Elaïdinsäure, 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol einige Stunden lang sieden, indem man den übergehenden Alkohol von Zeit zu Zeit cohobirt (Laurent). Dieser Aether bildet sich auch beim Durchleiten von salzsaurem Gas in eine alkoholische Lösung von Elaïdinsäure (Meyer).

Dieser Körper ist ölartig, farblos und in der Kälte geruchlos; sein spec. Gewicht ist 0,868 bei 18°. Er ist im Wasser unlöslich, Alkohol löst ungefähr den achten Theil seines Volums auf. Aether löst ihn in allen Verhältnissen. Sein Siedpunkt liegt etwas höher als 370°. Er destillirt ohne Veränderung über (Laurent); nach Meyer zersetzt er sich in der Hitze.

Weingeistige Alkalien verwandeln ihn in Elaïdat (Oleat Mod. *β*).

Geschlecht Pinat $R^{-10}O^2$.

698. Einbasisches Salz; Produkt der langsamen Einwirkung der Luft auf die Normalgattung des G. Camphen (Terpenthinöl u. s. w.):

$$2C^{10}H^{16} + O^3 = H^2O + C^{20}H^{30}O^2.$$

Das aus *Pinus maritima* ausfliessende Terpenthin ist ein Gemisch von Terpenthinöl und von einem sauerstoffhaltigen

Körper, von *Pimarsäure*, welchen Laurent als die eigentliche Säure des Terpenthins betrachtet. Sie ist es, welche, nachdem sie durch die Hitze etwas verändert worden, das *Colophonium* ausmacht. Man nimmt gewöhnlich an, dass dieser Körper oxydirtes Terpenthinöl ist ($C^{20}H^{32}O^2$), allein alle Analysen welche Blanchet und Sell, Trommsdorf, Rose, Laurent mit diesem Körper angestellt haben, haben weniger Wasserstoff gegeben als diese Formel erfordern würde.

Normal-Pinat. — $C^{20}H^{30}O^2$. — Wir werden folgende Modifikationen dieses Körpers unterscheiden:

α) Pimarsäure. Man stellt sie aus Terpenthin auf folgende Weise dar: man behandelt es in der Kälte mit einem Gemisch von 6 Th. Alkohol und 1 Th. Aether, um den grössten Theil des flüchtigen Oeles zu entfernen; löst den Rückstand in kochendem Alkohol auf und lässt die Lösung an einem Orte stehen, wo kein starker Luftwechsel stattfinden kann. Nach zwei bis drei Tagen bildet sich auf dem Boden des Gefässes eine Kruste, welche nach und nach dicker wird, man nimmt sie heraus bevor alle Säure sich abgesetzt hat, wascht sie mit etwas Alkohol aus und löst sie dann in kochendem Alkohol. Ein Theil der Pimarsäure krystallisirt aus dieser Lösung im Zustand der Reinheit heraus. Die alkoholische Mutterlauge hinterlässt den anderen Theil in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers.

Man kann diese Säure auch mit Colophonium von Bordeaux darstellen; man pulvert es, behandelt es in der Kälte durch Alkohol und löst den Rest in kochendem Alkohol auf.

Sie erscheint in Massen oder krystallinischen Krusten von blendend weisser Farbe und von Krystallen durchzogen, welche so nah aneinander liegen, dass es schwer ist ihre Form zu erkennen.

Sie ist im Aether leicht löslich; Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr den zehnten Theil seines Gewichtes davon auf; in der Siedhitze löst er ungefähr sein Gewicht Pimarsäure auf. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt.

Sie schmilzt erst gegen 125°, erstarrt aber, nachdem sie einmal geschmolzen ist, erst bei einer viel niedrigeren Temperatur; sie verwandelt sich so in die Modifikation β.

Sie bildet mit Kali, Natron und Ammoniak im Alkohol auflösliche Salze. Wird ihre weingeistige Lösung mit Auflösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlormagnesium vermischt, so bilden sich keine Niederschläge; sie entstehen erst durch Zusatz von etwas Ammoniak (Laurent).

β) Pyromarsäure, Sylvinsäure, Betaharz des Colophoniums. Erwärmt man in einem luftleeren Destillir-Apparate ungefähr 10 Gr. Pimarsäure, so geht Pyromarsäure über, welche grösstentheils schon im Halse der Retorte fest wird. Die Pimarsäure hat sich nicht zersetzt. Sie hat sich nur in eine im Alkohol löslichere Modifikation umgewandelt. Man erhält dieselbe in sehr schönen Krystallen, wenn man das im luftleeren Raume destillirte Harz in Alkohol auflöst und die Lösung erkalten, oder noch besser, in einem etwas tiefen Gefässe verdunsten lässt. Man erhält so Gruppen von Krystallen, welche die Form von Tafeln oder von triangulären Blättchen haben, deren Kanten zwei bis drei Linien lang sind. Um diese Säure zu erhalten ist es nicht nöthig, die Pimarsäure im luftleeren Raume zu destilliren, man kann bei gewöhnlichem Druck arbeiten, allein dann ist das Produkt mit etwas Oel vermischt, dessen Menge um so beträchtlicher ist, als man mehr Pimarsäure angewandt hat.

Man kann auch die Pyromarsäure aus Colophonium darstellen, indem man dieses Harz zerreibt und mehrere Male mit kaltem Alkohol wascht, um die unkrystallisirbare Modifikation γ auszuziehen; man löst den Rückstand in kochendem Alkohol auf und lässt die Lösung krystallisiren. Man erhält so Krystalle, welche mit einem gelblichen Sirup vermischt sind, den man durch rasches Schütteln mit etwas Alkohol entfernt.

Uebrigens schmilzt diese Modifikation β bei 125°, wie die Modifikation α; nach dem Schmelzen verhält sie sich mit Alkohol wie geschmolzene Pimarsäure, d. h. sie löst sich zuerst in ihrem Gewicht Alkohol auf und setzt sich nach einigen Sekunden aus dieser Lösung ab.

Man kann die Pyromarsäure mehrere Male destilliren, ohne sie merklich zu verändern; der ölartige Stoff, welchen sie unter diesen Umständen liefert (Pimaron) scheint sich nur durch Bestandtheile des Wassers davon zu unterscheiden.

Die Modifikation β unterscheidet sich auch noch durch folgenden Charakter von der vorhergehenden. Giesst man ihre alkoholische und kochende Lösung in eine weingeistige, verdünnte Bleizuckerlösung, so bildet sich augenblicklich kein Niederschlag; allein nach und nach setzen sich lange Nadeln von Blei-P. ab. Die Modifikation α, welche sich unter diesen Umständen absetzt ist amorph (Laurent).

γ) Amorphe Pimarsäure, Pininsäure, Alphaharz des Colophoniums. Mit der Zeit und besonders im Sonnenlichte verliert die Modifikation α nach und nach die Eigenschaft, zu krystallisiren ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Die Eigenschaften dieser Modifikation sind übrigens dieselben, wie die der beiden vorhergehenden.

Capaïvaharz, *Elemiharz*, *Animéharz* bestehen aus der einen oder der andern dieser drei Modifikationen. Dasselbe ist vielleicht mit Caillot's *Abietin* der Fall.

Kalium-Pinat (Harzseife, pininsaures und silvinsaures Kali). — Im Wasser lösliche Verbindung.

Blei-Pinat (doppeltpimarsaures, doppeltpyromarsaures Bleioxyd). — $C^{20}(H^{29}Pb)O^2$ (Laurent). — Mit der Modifikation β des normal-P. kann man dieses Salz in langen, sehr feinen Nadeln erhalten, welche vierseitige Säulen sind, die in Pyramiden oder in spitze Zuschärfungsflächen auslaufen.

Dieses Salz ist weiss, schmelzbar, und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen und gelben Masse.

Geschlecht Benzolon $R-^{26}O^2$.

699. Zersetzungsprodukt des normal-Hydrobenzamids (21te Fam.) durch Kalihydrat

$$C^{21}H^{18}N^2 + 4H^2O = CO^2 + 2NH^3 + H^6 + C^{20}H^{14}O^2.$$

Normal-Benzolon [1]. — $C^{20}H^{14}O^2$. — Schmilzt man Kali mit gepulvertem Hydrobenzamid, so wird die Masse gelb und immer dunkler, zuletzt beinahe schwarz, indem sie Ammoniak, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff entwickelt. Man kocht den Rückstand mit Wasser so lange die Waschwasser noch alkalisch sind; man erhält so ein gelbes Pulver, welches ein Gemisch von drei Körpern ist. Man behandelt es zuerst durch Alkohol, welcher ein eigenthümliches Oel und Krystalle von normal-Benzostilben auflöst, und das normal-B. im unlöslichen Zustande zurücklässt.

Man behandelt diesen Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt ihn gelinde; die Lösung nimmt eine schöne rothe Farbe an, worauf man sie nach und nach mit wässrigem Alkohol vermischt, bis sie entfärbt ist und das B. in kleinen Krystallen absetzt (Rochleder).

Diese Krystalle sind im Alkohol und im Wasser unlöslich; schmelzen bis 248^0 und sublimiren sich bei einer hohen Temperatur, indem sie sich etwas zersetzen.

Gewöhnliche Salpetersäure löst diesen Körper auf: rauchende Salpetersäure verharzt ihn.

Gegen Kali verhält er sich indifferent.

Das B. scheint sich besonders zu bilden, wenn das Gemisch von Kali und von Hydrobenzamid einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Uebrigens muss diese Reaktion von neuem untersucht werden.

Geschlecht Pyrolithofellat $R^{-6}O^3$.

700. *Normal-Pyrolithofellat* (Pyrolithofellinsäure). — $C^{20}H^{34}O^3$. — Das saure und ölartige Produkt der trockenen Destillation der Lithofellinsäure, besitzt nach Malaguti und

(1) Rochleder drückt die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $C^{11}H^8O$ aus; allein seine Analysen sind mit dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet; meine Formel erfordert: Kohlenstoff 83,8, Wasserstoff 4,9. Analysen: Kohlenstoff 83,5, Wasserstoff 5,1.

Sarzeau diese Zusammensetzung. Es unterscheidet sich von der Lithofellinsäure nur durch die Bestandtheile von H^2O.

Geschlecht Subericerin $R-^8O^3$.

701. Die Normalgattung kömmt in der Rinde von *Quercus Suber L.* vor.

Normal-Subericerin (Cerin oder Wachs des Korkes). — $C^{20}H^{32}O^3$ (1). — Löst man mit einer Feile fein zertheilten und von seiner äusseren Hülle befreiten Kork im Aether auf, so nimmt die Flüssigkeit einen wachsartigen Körper auf, welchem Chevreul den Namen *Cerin* gegeben hatte. Absoluter Alkohol zieht denselben Körper aus dem Korke und hinterlässt ihn, nachdem man den Alkohol durch Destillation entfernt hat, in Form von gelblichen Nadeln, welche man durch mehrere Krystallisationen reinigt.

Dieser Körper wird in kochendem Wasser weich; kochendes Kali scheint ihn nicht anzugreifen.

Kocht man ihn mit Salpetersäure, so liefert er eine eigenthümliche fette Säure (Subericerinsäure).

Es ist dieser Körper, welcher sich durch verlängerten Einfluss der Salpetersäure in Korksäure verwandelt.

Man darf diese Substanz nicht mit dem *Suberin* des Korkes, welches nichts anderes als Holzfaser ist, verwechseln.

Geschlecht Oxyfellat $R-^{10}O^3$.

702. Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf das G. Lithofellat (703).

Doppeltnitro-Oxyfellat (aude lithazofellique). — $C^{20}(H^{28}X^2)O^3$. — Gelbe Säure, welche man durch Kochen von Lithofellinsäure mit Salpetersäure erhält (Malaguti und Sarzeau).

(1) Döpping hat sich mit der Analyse dieses Körpers beschäftigt und gibt eine unrichtige, mit dem Atomgewicht 75,8 berechnete Formel dafür an. Er hat darin gefunden: Kohlenstoff 74,9, Wasserstoff 10,5. Meine Formel erfordert, Kohlenstoff 75,0, Wasserstoff 10,0. Sie erklärt übrigens auf eine sehr befriedigende Art die Umwandlung dieser Substanz in Subericerinsäure.

Geschlecht Lithofellat $R-^4O^4$.

703. Einbasisches, in gewissen Gallensteinen enthaltenes Salz (Göbel).

Normal-Lithofellat (Lithofellinsäure). — $C^{20}H^{36}O^4$ (Wöhler). — Die orientalischen Bezoarsteine bestehen beinahe ganz aus normal-L. Sie besitzen eine braungrüne Farbe und den Glanz des Wachses und bestehen aus concentrischen Lagen, wie man beim Durchsägen leicht erkennen kann. Um die Lithofellinsäure daraus zu ziehen, löst man den Benzoar in kochendem Alkohol auf; die Lösung liefert beim Verdunsten sehr kleine hexagonale und glänzende Säulen.

Dieser Körper ist leicht zu pulvern, er ist im Wasser unlöslich und löst sich kaum im Aether. Er schmilzt bei 205°, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Erwärmt man ihn einige Grade über seinen Schmelzpunkt, so erstarrt er beim Erkalten zu einer hellen, amorphen Masse. Man erhält so eine Modifikation, welche schon bei 110° schmilzt. Löst man sie in Alkohol auf, so wird sie wieder krystallinisch (Wöhler).

Bei der trockenen Destillation verliert sie H^2O und verwandelt sich in Pyrolithofellinsäure (700).

Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf; die Lösung wird durch Zusatz von Wasser milchig. Salpetersäure verwandelt sie in der Wärme in eine gelbe Säure.

Sie löst sich in Essigsäure auf und krystallisirt daraus.

Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen sie leicht auf. Die ammoniakalische Lösung fällt Kalk-, Baryt-, Blei- und Silbersalze.

Silber-Lithofellat. — $C^{20}(H^{35}Ag)O^4$. — Eine alkoholische Lösung von normal-L. liefert mit ammoniakhaltigem salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von Silber-L. Dieser löst sich in einer grossen Menge Alkohol auf und krystallisirt beim Verdunsten in langen farblosen Nadeln (Ettling und Will).

Blei-Lithofellat. — $C^{32}(H^{35}Pb)O^4$. — Weisser Niederschlag, welchen man wie das vorhergehende Salz erhält.

Geschlecht Cholat $R-{}^6O^4$.

704. Einbasisches Salz? Produkt der Einwirkung der Alkalien auf die Galle und das G. Bilat (21te Fam.) im Allgemeinen:

$$C^{21}H^{36}NO^6 = CO^2 + NH^3 + C^{20}H^{32}O^4.$$

Normal-Cholat (Demarçay's acide cholique, Theyers und Schlossers Cholsäure). — $C^{20}H^{32}O^4$? — Um diesen Körper zu erhalten kocht man eine concentrirte Lösung von Galle mit Aetzkali, indem man beständig Wasser nachgiesst, so dass Alles in Auflösung bleibt. Man führt diese Operation mehrere Tage lang fort, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, dann concentrirt man die Lauge, um die Seife vollständig auszuscheiden; man löst dieselbe im Wasser auf und zersetzt sie durch verdünnte Schwefelsäure. Man schmilzt das Produkt im Wasser und wascht es mit kochendem Wasser aus; auf diese Art wird es körnig und krystallinisch. Man wascht es zuletzt mit etwas Aether und löst es in kochendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzen sich Krystallkrusten von Cholsäure ab, welche man durch neue Krystallisationen aus wässrigem Alkohol reinigt.

Man erhält so die Cholsäure ([1]) in kleinen Nadeln oder Tafeln, welche bei 130° schmelzen. Ihr Geruch ist zuerst schwach süss, dann bitter.

Ihre alkoholische Lösung ist schwach sauer.

Sie löst sich leicht in ätzenden Alkalien auf und zersetzt die kohlensauren Salze unter Brausen. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind im Wasser und im Alkohol leicht löslich, allein es ist schwer sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

(1) Meine Formel erfordert, Kohlenstoff 71,4, Wasserstoff 9,5. Theyer und Schlosser haben gefunden, Kohlenstoff 70,4, Wasserstoff 9,8—9,9.

Dėmarçay's Cholsäure darf nicht mit Gmelin's Cholsäure verwechselt werden; letztere ist eine stickstoffhaltige Säure, deren nähere Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Natrium-Cholat. — $C^{20}(H^{31}Na)O^{4}$. — Man löst normal-C. in kohlensaurem Natron auf, behandelt die Lösung durch Alkohol, um das Natrium-Ch. auszuziehen und vermischt die alkoholische Lösung mit ihrem Volum Aether. Nach und nach setzt sich das Natrium-C. in verlängerten Nadeln ab, welche sich im Wasser und im Alkohol leicht lösen.

Calcium-Cholat. — $C^{20}(H^{31}Ca)O^{4}$. — Weisser Niederschlag, welchen man durch Vermischen von Kalium-C. mit Chlorcalcium erhält. Er löst sich in kochendem Alkohol auf, und setzt sich beim Erkalten in weissen Klumpen daraus ab (Theyer und Schlosser).

Silber-Cholat. — Weisser, gelatinöser Niederschlag, welchen man noch nicht von constanter Zusammensetzung erhalten hat.

Baryum-Cholat. — Weisser, im Wasser schwer löslicher Niederschlag, welcher sich in Alkohol und in Essigsäure ziemlich leicht löst.

Geschlecht Asaron $R-^{14}O^{5}$.

705. Die Normalgattung kommt in der Wurzel von *Asarum europaeum* vor.

Normal-Asaron (Asarin). — $C^{20}H^{26}O^{5}$. — Lässt man die Asarumwurzel mit Wasser sieden, so geht diese Substanz im krystallinischen Zustande mit den Wasserdämpfen über.

Kocht man das A. einige Zeit lang im Alkohol, so setzt es sich im amorphen Zustande ab. Diese Modifikation geht nicht mit den Wasserdämpfen über, und zersetzt sich bei 300°.

Mit Salpetersäure erwärmt werden die Krystalle und die amorphe Modifikation roth und verwandeln sich zuletzt in Oxalsäure (Schmidt).

Vierfachchlor-Asaron — $C^{20}(H^{24}Cl^{4})O^{5}$. — Chlorgas greift normal-A. mit vieler Heftigkeit an. Die Masse wird zu-

erst roth dann grün. Das gechlorte Produkt zersetzt sich bei der trockenen Destillation unter Entbindung von Salzsäure (1).

Geschlecht Subericerat $R-^8O^6$.

706. Einbasisches Salz; Oxydationsprodukt des Subericerins (701) durch Salpetersäure:

$$C^{20}H^{32}O^3 + O^3 = C^{20}H^{32}O^6.$$

Normal-Subericerat (Cerinsäure des Korkes). — $C^{20}H^{32}O^6$? (2). – Behandelt man den wachsartigen Stoff des Korkes in der Wärme durch Salpetersäure, so wird er nach und nach, unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen, flüssig. Man reinigt das Produkt durch Waschen mit siedendem Wasser, Auflösen im Alkohol und Verdunsten der filtrirten Lösung (Döpping).

Es stellt dann eine braungelbe, durchsichtige und wachsartige Masse dar, welche schon bei gelinder Wärme weich wird und unter dem Siedpunkte des Wassers schmilzt. Es löst sich leicht in Alkalien auf. Bei der trockenen Destillation liefert es brenzliche Produkte.

Blei-Subericerat. — $C^{20}(H^{31}Pb)O^2$. — Man erhält dieses Salz in Form eines weissen, schweren Niederschlages durch Vermischen einer Lösung von Bleizucker mit einer alkoholischen Lösung von normal-S. Mit ammoniakhaltigem Bleizucker erhält man ein überbasisches Salz (Döpping).

Geschlecht Cnicin $R-^{14}O^7$.

707. Die Normalgattung ist durch Nativelle aus *Centaurea benedicta* gewonnen worden: sie kommt auch in den

(1) Man sehe für das Nähere *l'Institut* Nr. 568, 12ième année Nov. 1844.

(2) Diese Formel, welche die Bildung der Subericerinsäure auf eine höchst einfache Weise erklärt, erfordert, Kohlenstoff 65,2, Wasserstoff 8,7; Döpping hat in der Säure gefunden, Kohlenstoff 64,9, Wasserstoff 8,7.

Blättern von *Centaurea calcitropa* und in allen bittern Pflanzen der so zahlreichen Familie der Cynarocephalen vor.

Normal-Cnicin (Cnicin). — $C^{20}H^{26}O^{7}$ ([1]). — Es ist ein neutraler Körper, welcher in weissen, durchsichtigen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Die Krystalle sind geruchlos und sehr bitter; im kalten Wasser lösen sie sich kaum, besser in kockendem Wasser, welches dann einen bittern adstringirenden Geruch annimmt. Lässt man diese Lösung einige Zeit lang sieden, so trübt sie sich und setzt einen ölartigen Terpenthindicken Körper ab.

Das C. löst sich in Alkohol und in Holzgeist auf; in Aether ist es beinahe unlöslich.

Bei der trockenen Destillation stösst es Dämpfe aus und verkohlt sich.

Schwefelsäure löst es mit tiefdunkelrother Farbe auf; erhöht man die Temperatur, so wird die Masse schwarz. Concentrirte Salzsäure färbt sich grün, wird beim Erwärmen braun und setzt ölartige Tropfen ab, welche beim Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarren (Scribe).

Geschlecht Amygdalat $R-^{14}O^{12}$.

708. Einbasisches Salz; Produkt der Einwirkung der Alkalien auf Amygdalin:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + (KH)O = NH^{3} + C^{20}(H^{25}K)O^{12}.$$

Erhitzt man die A. mit einem Gemenge von Mangansuperoxyd und von Schwefelsäure, so entbinden sie Ameisensäure, Kohlensäure und Bittermandelöl.

Normal-Amygdalat (Amygdalinsäure). — $C^{20}H^{26}O^{12}$. — Man erhält es leicht durch vorsichtiges Fällen von Baryum-A. durch verdünnte Schwefelsäure.

(3) Drei übereinstimmende Analysen von Scribe haben gegeben: Kohlenstoff 62,9, Wasserstoff 6,9—7,1. Meine Formel erfordert: Kohlenstoff 63,3 und Wasserstoff 6,8. Ich gebe sie nur provisorisch, denn die Reaktionen des Cnicins sind noch nicht untersucht worden. Scribe's Formel $C^{26}H^{34}O^{9}$ wird erfordern: Kohlenst. 63,9, und Wasserst. 6,9.

Es ist eine schwach saure Flüssigkeit, welche im Wasserbade zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Lässt man sie einige Zeit lang an einem warmen Orte stehen, so zeigen sich Spuren von Krystallen darin.

Diese Säure zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an, und zerfliesst leicht; in absolutem Alkohol ist sie selbst in der Wärme unlöslich; in Aether ebenfalls.

Sie reducirt in der Wärme die Silbersalze.

Baryum-Amygdalat. — $C^{20}(H^{25}Ba)O^{12}$. — Das Amygdalin löst sich in der Kälte in Barytwasser auf, ohne sich zu zersetzen; lässt man aber das Gemisch sieden, so entwickelt sich Ammoniak, ohne dass die Flüssigkeit braun wird. Man kocht sie, bis die Entwicklung von Ammoniak aufgehört hat und leitet dann einen Strom von kohlensaurem Gas hindurch, um den Ueberschuss von Baryt zu fällen. Die filtrirte Flüssigkeit liefert dann beim Verdunsten ein gummiartiges Salz, welches noch Wasser zurückhält. Bei 190° wird das Salz vollkommen weiss und nimmt den Anschein des Porcelans an. Es zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an.

Blei-Amygdalat. — Vermischt man eine Lösung von Baryum-A. mit ammoniakhaltigem, essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen weissen, im Wasser etwas löslichen Niederschlag. Die meisten anderen A. sind im Wasser löslich.

(b) Stickstoffhaltige Verbindungen.

Geschlecht Opiammon $R-^{27}NO^{8}$.

709. Amid; gebildet durch Einwirkung von Ammoniak (1) auf Opiansäure (544):

$$2C^{10}H^{10}O^{5} + NH^{3} = 2H^{2}O + C^{20}H^{19}NO^{8}.$$

Normal-Opiammon. — $C^{20}H^{19}NO^{8}$. — Die Opiansäure verschwindet augenblicklich im Aetzammoniak; durch Abdam-

(1) Wöhler drückt die Zusammensetzung des Opiammons durch $C^{20}H^{17}NO^{8}$ aus. Allein er hat 4,94—4,82 Wasserstoff darin gefunden, während seine Formel nur 4,25 erfordern würde.

pfen der Lösung, selbst bei gelinder Wärme erhält man keine Krystalle, sondern nur eine amorphe, durchsichtige Masse, welche durch Behandeln mit Wasser milchweiss wird, und sich nur theilweise auflöst. Es bleibt ein weisser Körper zurück, welcher normal-O. ist. Das Ammoniaksalz wandelt sich vollständig in diesen Körper um, wenn man die getrocknete Masse etwas über 100° erwärmt, so lange Ammoniak entweicht. Sie wird zuletzt citronengelb und löst sich nicht mehr im Wasser auf. Man reinigt sie durch kochendes Wasser von den letzten Spuren von Salz.

Das normal-O. ist ein hellgelbes, aus krystallinischen Theilchen bestehendes Pulver. Es ist in kaltem Wasser unlöslich; kochendes Wasser verwandelt es nach und nach in Opiansäure, welche beim Erkalten krystallisirt, und in opiansaures Ammoniak, welches in Auflösung bleibt.

Beim Erhitzen zieht es sich an den Wänden des Gefässes hinauf, ohne sich zu sublimiren. Erhitzt man es stärker an der Luft, so verbreitet es einen Geruch nach geschmolzener Opiansäure und stösst einen gelben Dampf aus. Verdünnte Säuren verändern es in der Hitze nicht.

Kali, bevor es das O. vollständig in Opianat verwandelt, bildet zuerst mit ihm ein Zwischenprodukt (*xanthopensaures Kali*, Wöhler), welches noch nicht analysirt worden ist.

Geschlecht Amygdalin $R-^{13}NO^{11}$.

710. Die Normalgattung kommt fertig gebildet in den bittern Mandeln und wahrscheinlich auch in den Kirschlorbeerblättern vor.

Normal-Amygdalin. – $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3$ aq. — Um diesen Körper zu erhalten, drückt man die zerstossenen bittern Mandeln zwischen zwei heissen Eisenplatten aus, um das fette Oel zu entfernen. Man zieht den Rückstand durch kochenden Alkohol von 94 oder 95 pCt. aus und destillirt das Extrakt auf dem Wasserbade bis zur Sirupconsistenz. Man verdünnt den Rückstand mit Wasser und lässt ihn mit etwas Bierhefe gähren, um den darin befindlichen Zucker zu zerstören; sobald die

Gährung aufgehört hat filtrirt man von neuem und dampft die Flüssigkeit noch einmal zur Sirupconsistenz ein. Der Rückstand wird mit Aether vermischt, wodurch alles A. in Form weissen, krystallinischen Pulvers niederfällt. Man reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol (Liebig und Wöhler).

Das A. krystallisirt in weissen Blättern von perlmutterartigem Aussehen. Es ist in der Kälte in absolutem Alkohol kaum auflöslich, löst sich aber viel leichter in der Wärme. Es krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, manchmal ziemlich ansehnlichen Säulen mit 10,5 pCt. = 3 Aeq. Krystallwasser, welches bei 120° vollkommen weggeht.

Aus Weingeist krystallisirt, enthält es nur 2 Aeq. Krystallwasser. Bei Berührung mit dem weissen Theile der Mandeln zersetzt es sich unter dem Einfluss des Wassers, in Blausäure, Bittermandelöl (n.-Benzoïlol) und Glucose:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = CHN + C^7H^6O + C^{12}H^{24}O^{12}.$$

Erhitzt man es mit einem Gemisch von Mangansuperoxyd und von Schwefelsäure, so wird es heftig angegriffen und liefert Bittermandelöl, Kohlensäure, Benzoësäure, Ammoniak- und Ameisensäure.

Unter dem Einfluss von kochendem Kali zerlegt es sich in Ammoniak und in Amygdalat (708)

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + (KH)O = NH^3 + C^{20}(H^{25}K)O^{12}.$$

Bei gelindem Erwärmen mit gepulvertem Aetzbaryt zersetzt sich das A. sehr heftig unter Entbindung von weissen Dämpfen eines stark riechenden Oeles und von Ammoniak.

Geschlecht Cinchonin $R-^{16}NO^2$.

711. Alkaloïd; kommt vorzüglich in den braunen und grauen Chinarinden vor.

Normal-Cinchonin. — $C^{20}H^{24}N^2O$ (Liebig, Regnault, Gerhardt). — Man erhält es durch dasselbe Verfahren wie das Chinin. Die Chinarinde wird durch saures Wasser behan-

delt und das concentrirte Extrakt durch kohlensaures Kali zersetzt; die Masse wird dann durch kochenden Alkohol von 90 pCt. ausgezogen und die alkoholische Lösung kochend filtrirt. Das C. kristallisirt beim Erkalten, während das Chinin in der Mutterlauge bleibt.

Man kann das C. auch vom Chinin mit Aether trennen, welcher das letztere Alkaloïd nicht auflöst.

Das normal-C. krystallisirt in vierseitigen Säulen oder in feinen Nadeln: diese Krystalle sind farblos, von grossem Glanz, geruchlos und schmecken erst nach einiger Zeit bitter.

Es schmilzt etwas später als das Chinin und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen. Bei einer starken Hitze verkohlt es sich. Wasser löst es nur in geringer Menge; aber Alkohol löst es leicht, besonders in der Wärme. Die Lösung ist bitter und besitzt eine alkalische Reaktion.

Erwärmt man das C. mit einer sehr concentrirten Kalilösung, oder besser, mit geschmolzenem Kali, so entbindet es Chinolein (503) und Wasserstoffgas, während Kohlensäure, an das Kali gebunden, zurückbleibt (Gerhardt).

Die Säuren lösen das C. leicht auf, und bilden Salze, welche grösstentheils krystallisiren. Sie sind sehr bitter, im Aether unlöslich und lösen sich in der Regel besser im Wasser und im Alkohol auf, als die entsprechenden Chininsalze. Jodtinktur färbt sie braun, übermangansaures Kali grün.

Chlorwasserstoff-Cinchonin (basisches salzsaures Cinchonin). — $C^{20}H^{24}N^{2}O,HCl$ (Liebig). — Es krystallisirt in platten, seideglänzenden, vierseitigen Säulen. Seine Lösung fällt Quecksilber- und Platinchlorid.

Jodwasserstoff-Cinchonin (sogen. basisches Salz). — $C^{20}H^{24}N^{2}O,HJ + aq.$ (Regnault). — Perlmutterglänzende, in kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln.

Salpetersäure-Cinchonin. — $C^{20}H^{24}N^{2}O,NHO^{3} + aq.$ nach den Analysen von Regnault.

Halfschwefelsäure-Cinchonin (sog. basisches Salz). — $(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}H)^{2},SH^{2}O^{4} + 2aq.$ (Regnault). — Kurze, seideglänzende Säulen, mit rhombischer Basis; sie schmelzen bei

einigen Graden über 100° und zerstöben sich bei einer höheren Temperatur.

Schwefelsäure-Cinchonin. — $C^{20}H^{24}N^2O,SHO^4 + 3\,aq.$ — Dieses Salz, welches Liebig als neutral betrachtet, entspricht den sauren Salzen; man erhält es durch Behandeln des vorhergehenden Salzes durch eine grössere Menge Schwefelsäure. Es stellt Octaëder mit rhombischer Basis dar, welche in trockener Luft verwittern.

Geschlecht Chinin $R-^{16}N^2O^2$.

712. Alkaloïd, in den Chinasorten durch Pelletier und Caventou entdeckt.

Normal-Chinin. — $C^{20}H^{24}N^2O^2$. — Um dieses Alkaloid zu erhalten, behandelt man die Chinarinde durch saures Wasser, fällt das Extrakt durch kohlensaures Kali und wascht den Niederschlag durch Wasser aus; man löst ihn dann im Alkohol auf und behandelt die Lösung durch Thierkohle. Um das Ch. in Krystallen zu erhalten, trocknet man es zuerst im Wasserbade ein und löst es dann im absoluten Alkohol auf. Durch freiwilliges Verdunsten setzt es sich aus dieser Lösung ab.

Man erhält es auch in seideglänzenden, manchmal zu Büscheln vereinigten Nadeln vermittelst einer wässrigen, kochenden und ammoniakalischen Lösung (Liebig). Gewöhnlich aber ist es nicht krystallisirt und stellt eine poröse, schmutzig weisse Masse dar. Alkalien scheiden es aus seinen Verbindungen in käseartigen Flocken.

Es schmilzt in der Wärme zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarrt; durch vorsichtiges Erhitzen kann man es theilweise verflüchtigen; jedoch zersetzt es sich grösstentheils bei der trockenen Destillation. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, kochendes Wasser löst mehr davon auf; Alkohol löst es sehr leicht, Aether ebenfalls. Diese Lösungen besitzen eine alkalische Reaktion.

Sehr concentrirtes und kochendes Kali verwandelt das Chinin unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Carbonat in Chinolin (503). Die Säuren lösen es leicht auf

und bilden mit ihm Salze, welche grösstentheils krystallisiren; diese Salze sind schmelzbar und schmecken sehr bitter.

Chlorwasserstoff-Chinin (sogen. basisches Salz). — $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},HCl + 2$ aq. — Man erhält dieses Salz leicht durch Auflösen von Ch. in einem Ueberschuss von heisser und schwacher Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt das Salz in langen seideglänzenden Fasern.

Löst man das Ch. in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure auf, so erhält man beim Verdunsten ein Salz, welches doppelt so viel Salzsäure als das vorhergehende enthält, allein durch Auflösen im Wasser krystallisirt der grösste Theil als Chlorwasserstoff-Ch. (Regnault).

Jodwasserstoff-Chinin (sogen. basisches Salz). — Man erhält es in warzigen Krystallen, welche sich mit einer neuen Menge Jodwasserstoffsäure verbinden können; das Salz, welches man auf diese Weise erhält (doppeltjodwasserstoffsaures Chinin, Regnault), krystallisirt in grossen gelben Blättern von stark saurer Reaktion.

Halbschwefelsäure-Chinin (sog. neutrales Salz). — $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},SH^{2}O^{4} + 7$ aq. — Um es zu erhalten löst man das vorhergehende Salz in einem Ueberschusse von Säure auf, es stellt kleine Nadeln mit saurer Reaktion dar, welche löslicher sind als das vorhergehende Salz.

Eisenschwefelsäure-Chinin (schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin). — Ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxyd und von schwefelsaurem Chinin während zwei Monaten in einem Becherglas hingestellt, hat kleine, farblose, sehr regelmässige Octaëder abgesetzt, welche Chinin und Eisenoxyd enthalten (Will).

Halboxal-Chinin (sogen. basisches Oxalat). — $(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}H)^{2},C^{2}H^{2}O^{4}$ (Regnault). — Weisses, krystallinisches und schwer lösliches Pulver.

Chino-Chinin (chinasaures Chinin). — Man kann es direkt aus der Chinawurzel ziehen; es krystallisirt schwer in warzenförmigen Krusten; es ist im Wasser leicht löslich, etwas weniger in absolutem Alkohol.

Doppelchlorplatin-Chinin. — $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},(HCl,PtCl^{2})^{2}$

+ aq. (Gerhardt). — Vermischt man eine Lösung von Chinin in einem schwachen Ueberschuss von Salzsäure mit Platinchlorid, so bildet sich zuerst ein weissgelber und flockiger Niederschlag, welcher beim Umrühren als ein pomeranzengelbes und körniges Pulver niederfällt, welches den Wänden des Gefässes anhängt.

Dieser krystallinische Niederschlag entbindet bei 100° noch kein Wasser. Erst bei 140° gehen 2,37 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser weg.

Geschlecht Chelidonin $R^{-21}N^3O^3$.

713. Alkaloïd; kommt in der Wurzel von *Chelidonium majus* vor.

Normal-Chelidonin. — $C^{20}H^{19}N^3O^3$ + aq. (1). — Man zieht die Wurzeln des gemeinen Schöllkrautes mit Wasser aus, welches man mit Schwefelsäure angesäuert hat, fällt das Extrakt durch Ammoniak und löst den Niederschlag in Alkohol und in Schwefelsäure auf; nachdem der Alkohol durch Destillation entfernt worden, fällt man den wässrigen Rückstand wieder durch Ammoniak. Es scheidet sich so ein Gemisch von C. und von einem andern Alkaloïd aus, Proust's *Chelerythrin,* welches nach Schiel mit dem von Dana in *Sanguinaria canadensis* gefundenen *Sanguinarin* identisch ist. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird gepulvert und mit Aether ausgezogen, welcher das Chelerythrin auflöst und das Ch. grösstentheils zurücklässt. Man löst es in einer möglichst kleinen Menge von mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf, verdunstet es zur Trockne, wascht es mit Aether aus und verdunstet den im Wasser aufgelösten Rückstand zum Krystallisiren. Das salzsaure Ch. wird durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol krystallisirt.

(1) Ich habe diese Formel nach den Analysen von Will berechnet, sie erfordert: Kohlenstoff 68,76, Wasserstoff 5,30. Will hat gefunden (*Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. XXXV. S. 113). Kohlenstoff (mit C = 75) 68,1, Wasserstoff 5,6. Seine Formel erfordert mehr Wasserstoff als die Analyse gegeben hat.

Das normal-C. stellt farblose, im Wasser unlösliche Tafeln dar. Es schmilzt bei 130° zu einem farblosen Oele und zersetzt sich bei einer höhern Temperatur. Die Krystalle enthalten 4,8 = 1 Aeq. Krystallwasser, welches bei 100° vollkommen weggeht.

Es löst sich leicht in Säuren auf und liefert Salze, welche Lackmuspapier röthen. Seine Verbindungen mit schwachen Säuren zersetzen sich schon theilweise beim Verdunsten.

Nitro-Chelidonin. — Löst man normal-Chelidonin in Salpetersäure auf, so erhält man beim Verdunsten schöne, im Wasser schwer lösliche Krystalle von Nitro-Ch.

Chlorwasserstoff-Chelidonin. — Man erhält dieses Salz in krystallinischen, sehr bittern, im Wasser schwer löslichen Krusten.

Chlorplatin-Chelidonin. — $C^{20}H^{19}N^{3}O^{3},HCl,PtCl^{2}$. — Das salzsaure Ch. liefert mit Platinchlorid einen flockigen Niederschlag von Chlorplatin-C., welcher nach und nach körnig wird. Er ist im Wasser beinahe unlöslich (Will).

Schwefelsäure-Chelidonin. — Dieses Salz krystallisirt leicht beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung; es ist in Aether unlöslich. Es schmilzt zwischen 50° und 60°.

Einundzwanzigste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern d. einundzwanzigsten Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der einundzwanzigsten Familie und anderer Familien.
Stearalkohol RO^2.	Einalkoholischer Aether.	?	Aetherifikation der Stearinsäure.
Hellenol $R-^{14}O^3$.	?	?	In der Alantwurzel.
Picryl $R-^{27}NO^2$.	?	?	Trockene Destillation d. Schwefel-Benzoïlols.
Bilat $R-^{7}NO^6$.	Zweibasisches Salz.	?	In der Galle.
Hydrobenzamid $R-^{24}N^2$.	Amid.	?	Einwirkung von Ammoniak auf normal-Benzoïlol (7te Fam.).
Amarin $R-^{24}N^2$.	Alkaloïd, Amid.	?	Einwirkung von Ammoniak auf normal-Benzoïlol.
Hydrosalamid $R-^{24}N^2O^3$.	Amid.	?	Einwirkung von Ammoniak auf die Gattungen des G. Salicylol.

Geschlecht Stearalkohol RO^2.

714. Einalkoholischer Aether, mit den GG. Formalkohol, Acetalkohol, Acemethol, Margaralkohol u. s. w. homolog.

Normal-Stearalkohol (Stearinsäureäther). — $C^{21}H^{42}O^2$. Man erhält ihn durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Stearinsäure durch salzsaures Gas. Er ist fest, geruch- und geschmacklos und besitzt das Aussehen des weissen Wachses. Er schmilzt bei 31° und destillirt bei 165°, indem er sich vollständig zersetzt. Er krystallisirt aus Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, kochendes Wasser zersetzt ihn nicht (Redtenbacher).

Man kann ihn auch durch halbstündiges Kochen eines Gemisches von Stearinsäure, Alkohol und Schwefelsäure erhalten (Lassaigne).

Geschlecht Hellenol $R-^{14}O^3$.

715. Es ist noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden.

Normal-Hellenol (Hellenin). — $C^{21}H^{28}O^3$ (Gerhardt). — Dieser Körper kommt in der Alantwurzel (*Inula Hellenium*) fertig gebildet vor, und scheint das wirksame Prinzip davon auszumachen. Man gewinnt ihn durch Destillation mit Wasser, oder besser durch Ausziehen der Wurzel durch kochenden Alkohol. Das Extrakt setzt durch Concentration Krystalle von H. ab.

Dieser Körper krystallisirt in vierseitigen, vollkommen weissen Säulen von äusserst schwachem Geruch und Geschmack. Er ist im Wasser unlöslich und löst sich leicht im Aether und im Alkohol. Er schmilzt bei 72° und siedet zwischen 275 und 280°, indem er sich mehr oder weniger zersetzt.

Schmilzt man das H. bei gelinder Wärme, so krystallisirt es beim Erkalten zu einer festen Masse; hält man es aber einige Zeit lang geschmolzen, so erstarrt es zu einem völlig amorphen, dem Colophonium ähnlichen Körper.

Wässrige oder weingeistige Alkalien greifen es nicht an, allein beim Erhitzen mit Kalium-Kalk erfolgt bei 250° eine sehr reichliche Entwicklung von Wasserstoffgas. Wird der Rück-

stand dann im Wasser aufgelöst und mit Salzsäure vermischt, so fallen viel gelbliche, sehr klebrige Flocken nieder, welche den Wänden des Gefässes anhangen. Diese Flocken machen ein Harz aus, welches man noch nicht krystallisirt erhalten hat.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, indem sie sich blutroth färbt; nach und nach wird das Gemisch schwarz und es bildet sich eine gepaarte Säure. Salzsaures Gas wird reichlich vom H. verschluckt.

Concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte auf; in der Wärme bildet sich ein schwarzer, harzartiger Stoff (das *Nitrohellenin*). Wasserfreie Phosphorsäure verwandelt es in einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff.

Chlorgas wirkt in der Kälte nicht darauf ein. Beim Erwärmen wird es aber direkt aufgenommen und bildet den Körper ($C^{21}H^{28}O^{3} + Cl^{4}$, chlorwasserstoffsaures Chlorhellenin), welcher harzartig ist und nicht in regelmässiger Form erhalten werden kann. Beim Durchleiten dieses chlorhaltigen Produktes über rothglühenden Kalk erhält man Naphtalin.

Das Alantöl, wiewohl es eine sehr bestimmte Verbindung ist, hat noch kein einziges krystallinisches Produkt geliefert (Gerhardt).

Geschlecht Picryl $R-^{27}NO^{2}$.

716. Unterwirft man das rohe Produkt der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Schwefel-Benzoïlol (7te Fam.) der trockenen Destillation, so erhält man mehrere Stoffe, unter welchen *normal-Stilbin* (14te Fam.), *normal-Lophin* (23te Fam.), *Schwefel-Essal* (26te Fam.) und *normal-Picryl* bemerkt zu werden verdienen (Laurent).

Normal-Picryl. — $C^{21}H^{15}NO^{2}$. — Um diese verschiedenen Produkte von einander zu trennen, pulvert man die Masse und zieht sie durch kochenden Aether aus, welcher das P., das Stilben und eine kleine Menge der andern Stoffe auflöst. Beim Erkalten und beim Abdampfen setzt sich das Stilben zuerst ab. Das P. bleibt in der ätherischen Lösung, aus welcher es sich beim langsamen Verdunsten in sehr schönen Octaëdern absetzt.

Es ist farblos, geruchlos, im Wasser unlöslich. Sein Siedpunkt liegt sehr niedrig. Beim Erkalten bleibt es durchsichtig wie Gummi, ohne zu krystallisiren.

Brom und Chlor verbinden sich mit ihm, indem sie gummiartige oder harzartige Stoffe (*Picryl-Chlorür* und *Bromür*) bilden, deren Zusammensetzung nicht genau bekannt zu seyn scheint. Kochende Salpetersäure zersetzt es ebenfalls, und bei verlängertem Sieden erhält man einen gelben, krystallinischen Stoff, welchen man durch Wasser fällen kann (*Nitripicryl*) (Laurent).

Geschlecht Bilat $R-{}^{7}NO^{6}$.

717. Zweibasisches Salz. Das Natrium-B. macht grösstentheils die Galle der Thiere aus.

Normal-Bilat (Bilinsäure, Choleinsäure, Gallensäure, Bilifellinsäure). — $C^{21}H^{35}NO^{6}$. — Demarçay erhält diesen Körper [1] auf folgende Weise. Man fällt eine wässrige Lösung von Galle mit ammoniakhaltigem, essigsaurem Bleioxyd; erwärmt gelinde um den Niederschlag zu schmelzen. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen, und die Masse mit kleinen Mengen Wasser zerrieben, durch kochenden Alkohol behandelt, welcher ein saures Salz auflöst und ein überbasiches, so wie auch die Verbindung von Farbstoff und Bleioxyd zurücklässt. Die alkoholische Lösung lässt nach dem Eindampfen eine braune, harzige Masse zurück. Man löst sie in einer möglichst kleinen Menge Alkohol auf und schüttelt die Lösung mit Aether um die Margarinsäure und das Cholesterin aufzulösen. Der Rückstand wird dann in der Kälte im Alkohol gelöst um den Schwefel zu trennen, welcher von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs an der Luft herrührt, filtrirt und zur Trockne abgedampft.

(1) Demarçay's Analysen ohne Sauerstoffstrom geben für die Bilinsäure mit C = 75

Kohlenstoff	62,9 — 62,8 — 62,7
Wasserstoff	9,1 — 8,8 — 9,0
Stickstoff	3,3 — 3,3

Meine Formel erfordert Kohlenstoff 63,5, Wasserstoff 8,8, Stickstoff 3,5. Es ist zu bemerken, dass die Demarçay'sche Bilinsäure immer etwas Mineralsäure enthält.

Theyer und Schlosser fällen die Galle durch überbasisches essigsaures Bleioxyd, kochen den Niederschlag mit Wasser und setzen Schwefelsäure zu der Flüssigkeit, bis der Niederschlag sein pflasterartiges Aussehen verloren hat; hierauf filtriren sie und fällen den Ueberschuss von Blei durch Schwefelwasserstoff. Das Produkt muss auch durch Aether gereinigt werden.

Liebig zersetzt eine alkoholische Lösung von Galle durch verwitterte Kleesäure; das kleesaure Natron scheidet sich im krystallinischen Zustande aus der Flüssigkeit ab; der Ueberschuss von Oxalsäure wird durch kohlensaures Bleioxyd entfernt und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff.

Das im Wasserbade und im luftleeren Raum getrocknete normal-B. stellt eine farblose, oder gelbliche, harzartige Masse dar, welche das Aussehen von Gummi hat. Es krystallisirt nicht, lässt sich leicht pulvern und das Pulver zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an.

Es löst sich leicht im Wasser und im Alkohol und ist im Aether unlöslich. Seine Lösung ist höchst bitter und reagirt stark sauer. Essigsäure fällt die wässrige Lösung von Gallensäure nicht; allein Salzsäure und Schwefelsäure trüben sie, indem sie ölartige Tropfen ausscheiden, welche sich in einem Ueberschusse dieser Säuren auflösen. Die Gallensäure zersetzt sich in der Hitze vollkommen. Im trockenen Zustande schmilzt sie erst bei 120° und bläht sich auf; sie zersetzt sich erst über 200°.

Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandeln sie beim Sieden in Taurin und in Choloïdinsäure (687):

$$C^{21}H^{35}NO^{6} + 2H^{2}O = C^{2}H^{7}NO^{3} + C^{19}H^{32}O^{5}.$$

Ist die Einwirkung der Säuren unvollständig, so bildet sich ein harzartiger, in kochendem Alkohol schwer löslicher Körper, welchen Berzelius *Dyslysin* genannt hat.

Durch Einwirkung von schmelzendem Kali liefert die Galle oder die Gallensäure Cholat (704), Carbonat und Ammoniak:

$$C^{21}H^{35}NO^{6} = C^{20}H^{32}O^{4} + CO^{2} + NH^{3}.$$

Unter noch nicht genau ermittelten Umständen scheint Kali die Bildung eines, durch eine stickstoffhaltige und krystallisirbare Säure gebildeten Salzes zu bewirken (L. Gmelin's *Cholsäure*).

Natrium-Bilat (Galle, Bilin, Gallenzucker, saures gallensaures Natron). — $C^{21}(H^{34}Na)NO^{6}$. — Die Galle der Thiere besteht grösstentheils aus Natrium-B., welchem etwas Cholesterin (26te Fam.), Schleim, einige Spuren von Eisen, von phosphorsaurem Natron und von Kochsalz beigemischt sind. Um das Natrium-Bilat im Zustande der Reinheit darzustellen, trocknet man die Galle im Wasserbade und nimmt sie wieder durch concentrirten Alkohol auf. Der Schleim bleibt als eine Gallerte zurück, so wie auch der grösste Theil der mineralischen Beimischungen. Man entfärbt die Lösung durch Thierkohle und schüttelt sie mit ihrem Volum Aether um das Cholesterin und die andern festen Stoffe (Margarinsäure) zu entfernen. Das Natrium-Bilat löst sich im Aether nicht auf.

Das so gereinigte Natrium-B. liefert beim Austrocknen einen festen, zerreiblichen Stoff, welcher dem arabischen Gummi gleicht und sich vollständig im Wasser und im absoluten Alkohol auflöst.

Die wässrige Lösung von Natrium-B. schäumt wie Seifenwasser; sie schmeckt sehr bitter, hintennach etwas süss. Kalihydrat scheidet daraus das Natrium-B. in Form eines klebrigen Harzes ab, welches dem Terpenthin gleicht.

Mineralsäuren trüben die concentrirte Lösung des Natrium-B., indem sie das Natrium aufnehmen und das normal-B. in Freiheit setzen.

Die wässrige Lösung des Natrium-Bilats wird durch neutrales, essigsaures Bleioxyd als Doppeltblei-B. gefällt, während die Flüssigkeit durch freigewordene Essigsäure eine saure Reaktion annimmt:

$$C^{21}(H^{34}Na)NO^{6} + 2[C^{2}(H^{3}Pb)O^{2}] = C^{21}(H^{33}Pb^{2})NO^{6} + {}^{2}(H^{3}Na)O^{2} + C^{2}H^{4}O^{2}$$

In dieser Essigsäure löst sich ein Theil des Blei-B., so

dass nicht alle Gallensäure niederfällt. Durch Zusatz von Essigsäure zu der Galle kann man sogar die Fällung verhindern. Neutralisirt man die freigewordene Säure, so entsteht ein neuer Niederschlag. Aus demselben Grunde fällt überbasisches, essigsaures Bleioxyd das Natrium-B. vollständig; der Niederschlag löst sich in Alkohol und in einem Ueberschuss von Bleizucker (Liebig, Enderlin).

Man kann also als festgestellt ansehn, dass die Galle das Natronsalz einer eigenthümlichen Säure ist.

Die Metamorphosen, welche das normal-B. unter dem Einfluss der Säuren und Alkalien erleidet, sind auch mit Natrium-B. beobachtet worden. Was die *Fellinsäure*, die *Fellansäure*, die *Cholansäure* u. s. w. betrifft, welche man mit zersetzter Galle erhalten hat, so sind dies mehr oder weniger unreine Produkte, welche keine nähere Beschreibung verdienen.

Doppeltnatrium-Bilat (choleinsaures Natron). — Demarçay erhält dieses Salz durch Vermischen von weingeistigen Lösungen von Natron und von normal-B. und Durchleiten eines Stromes von kohlensaurem Gas in die Flüssigkeit, wodurch der Ueberschuss von Natron gefällt wird. Das Doppeltnatrium-B. besitzt eine schwach alkalische Reaktion und bietet den Geschmack und die anderen Charaktere der Galle dar. Im trocknen Zustande stellt es eine poröse und zerreibliche Masse dar, welche die Feuchtigkeit der Luft begierig anzieht.

Doppeltbaryum-Bilat (choleinsaurer Baryt). — Im Wasser und im Alkohol lösliches Salz, welches beim Verdunsten, wie alle B. eine harzartige Masse liefert.

Doppeltsilber-Bilat (choleinsaures Silberoxyd). — $C^{21}(H^{33}Ag^{2})NO^{6}$. — Weisser Niederschlag, welchen man durch Fällen von Natrium- oder Doppeltnatrium-B. durch salpetersaures Silberoxyd erhält.

Doppeltblei-Bilat (choleinsaures Bleioxyd). — Man erhält es durch Fällen des Doppeltnatriums-Bilats durch salpetersaures Bleioxyd in Form eines weissen Niederschlags. Mit überbasischem essigsaurem Bleioxyd bildet sich Ueberblei-B.

Geschlecht Hydrobenzamid $R - ^{24}N^2$.

718. Amid, gebildet durch Einwirkung von Ammoniak auf n.-Benzoïlol (408) und n.-Benzoïn (603).

$$3[C^7H^6O] + 2NH^3 = 3H^2O + C^{21}H^{18}H^2$$
$$3[C^{14}H^{12}O^2] + 2NH^3 = 2[3H^2O] + [C^{21}H^{18}N^2].$$

Normal-Hydrobenzamid. — $C^{21}H^{18}N^2$. — Ich werde folgende Modifikationen dieses Körpers unterscheiden.

α) Im Alkohol leicht lösliche und ohne Zersetzung flüchtige Modifikation oder *Hydrobenzamid.* Lässt man rectificirtes Bittermandelöl (bei 180° siedend) mehrere Tage lang mit flüssigem Ammoniak stehen, so bildet sich eine ziemlich reichliche Krystallmasse (1). Man zertheilt sie und wascht sie rasch mit etwas Aether ab um das den Krystallen anhängende Oel aufzulösen, löst dann den Rückstand in Alkohol auf, welcher eine kleine Menge der Mod. *β* zurücklässt, und das Hydrobenzamid in Form von Octaëdern mit rhombischer Basis, welche gewöhnlich in der Richtung der langen Kanten der rectangulären Basis sich ausdehnen, krystallisiren lässt.

Die Krystalle sind farblos, ohne Geruch und Geschmack; die alkoholische Lösung besitzt den Geschmack der Zuckermandeln. Sie sind im Wasser unlöslich, im Alkohol und im Aether leicht löslich. Sie schmelzen gegen 110° und liefern ein dickes Oel, welches lange flüssig bleibt und einen ziemlich süssen Geschmack besitzt. Bei der trockenen Destillation hinterlassen sie einen leichten Rückstand von Kohle und liefern ein stark riechendes flüchtiges Oel und normal-Lophin (23te Fam.).

Salzsäure zersetzt sie schon in der Kälte unter Bildung von Salmiak und von normal-Benzoïlol (Laurent).

Kochendes Kali scheint sie nicht zu zersetzen; schmilzt man aber das Hydrobenzamid mit Kalihydrat, so entwickelt sich Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoff und Ammoniak; das Kali

(1) Wenn man das Gemisch zuerst bis zum Sieden der ammoniakalischen Flüssigkeit erwärmt, so erstarrt es schon nach Verlauf von sechs bis acht Stunden (Rochleder).

verbindet sich mit Kohlensäure und es bildet sich normal-Benzolon, normal-Benzostilbin und ein ölartiger Stoff.

Abgesehen von den secundären Produkten kann man die Reaktion auf folgende Weise ausdrücken:

Für das Benzostilbin:

$$C^{21}H^{18}N^2 + 3H^2O = CO^2 + 2NH^3 + H^4 + C^{20}H^{14}O.$$

Für das Benzolon:

$$C^{21}H^{18}N^2 + 4H^2O = CO^2 + 2NH^3 + H^6 + C^{20}H^{14}O^2.$$

Der Kohlenwasserstoff und die ölartige Materie scheinen aus der Zersetzung der beiden vorhergehenden Körper hervorzugehen.

β) Im Alkohol schwer lösliche und nicht ohne Zersetzung flüchtige Modifikation oder *Benzhydramid* (Picrenstickstoff). — Sie löst sich weniger leicht im Alkohol als die vorhergehende Modifikation und krystallisirt aus Aether in Säulen mit rectangulärer Basis, welche ebenfalls von den vorhin beschriebenen Krystallen sich unterscheiden. Sie schmilzt, ohne sich zu zersetzen und bleibt gewöhnlich nach dem Erkalten durchsichtig wie Gummi, ohne ein krystallinisches Ansehen zu gewinnen. Bei einer höheren Temperatur zersetzt sie sich, indem sie einen schwachen Geruch nach Blausäure verbreitet und ein Oel, einen krystallinischen Körper und einen Rückstand von Kohle liefert. Salzsäure greift sie in der Kälte nicht an (Laurent).

γ) Im Alkohol beinahe unlösliche, und ohne Zersetzung flüchtige Modifikation oder *Benzoïnamid.* Lässt man Benzoïn lange Zeit mit Ammoniak stehen, so findet man darin ein weisses, in kochendem Alkohol und Aether beinahe unlösliches Pulver. Unter dem Mikroskope erscheint es in Form von seideglänzenden, äusserst feinen Nadeln. Nach dem Schmelzen erstarrt es in der Kälte zu einer fibrösen Masse. Es destillirt ohne Veränderung über (Laurent).

Geschlecht Amarin $R-^{24}N^2$.

719. Alkaloïd, gebildet durch Einwirkung von Ammoniak auf normal-Benzoïlol; mit dem G. Hydrobenzamid isomer.

Normal-Amarin (Azobenzoïlhydrür). — $C^{21}H^{18}N^{2}$. — Um diese Verbindung darzustellen löst man Bittermandelöl im Alkohol auf und leitet einen Strom von Ammoniakgas in die Lösung. Die gesättigte Flüssigkeit wird 24 oder 48 Stunden lang hingestellt. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrt das Oel zu einer krystallinischen Masse, welche aus grossen, strahlenförmigen Sphären besteht und wahrscheinlich mit anderen Stoffen verunreinigt ist. Man kocht das Gemisch mit etwas Wasser, um den Alkohol grösstentheils zu verjagen, und sättigt die Flüssigkeit, während sie noch warm ist, mit salzsaurem Gas. Es fallen dann ölartige Stoffe nieder, welchen manchmal Nadeln einer eigenthümlichen Säure beigemischt sind. Wenn die Flüssigkeit warm genug ist, so hält sie alles Chlorwasserstoff-A. in Auflösung. Da dieser Körper in Wasser schwer löslich ist, so muss man durch neues Auswaschen mit kochendem Wasser sich überzeugen, dass der ölartige Körper kein A. mehr enthält. Die Lösung wird dann abgegossen und durch Ammoniak neutralisirt. Es bildet sich nach und nach ein krystallinischer Niederschlag von normal-A, welchen man auswascht und durch kochenden Alkohol und etwas Salzsäure auflöst. Man zersetzt dann die Lösung durch Ammoniak und erhält beim Erkalten schöne Nadeln von vollkommen reinem normal-A. (Laurent).

Dieses Alkaloïd ist geschmacklos; nach und nach schmeckt es bitter; es macht befeuchtetes rothes Lackmuspapier langsam blau. Im Wasser ist es unlöslich; kochender Alkohol löst es ziemlich leicht; beim Erkalten krystallisirt es in sechsseitigen Nadeln, deren Basen durch zwei oder vier Flächen zugeschärft sind, welche zu einem rectangulären Octaëder führen.

Es schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Masse; bei einer höheren Temperatur verflüchtigt es sich ohne Veränderung.

Brom greift es heftig an.

Chlorwasserstoff-Amarin (Benzoïlinhydrür). — $C^{21}H^{18}N^{2},HCl$. — Behandelt man normal-A. durch Salzsäure, so er-

hält man einen ölartigen Stoff, welchen man ehemals für eine isomere Verbindung des Bittermandelöles genommen hatte. Es ist ein im Wasser schwer lösliches Hydrochlorat. Beim Austrocknen erstarrt es zu einer immer fester werdenden farblosen Masse, welche sich, so lange sie heiss ist, in Fäden ziehen lässt. Alkohol und Aether lösen sie leicht auf. Sie destillirt ohne sich zu zersetzen über und condensirt sich in Form eines Oeles, welches zu einer durchsichtigen Masse erstarrt.

Chlorplatin-Amarin. — $C^{21}H^{18}N^{2},HCl,PtCl^{2}$. — Um diese Verbindung darzustellen löst man salzsaures A. in einer ziemlich grossen Menge Alkohol auf und giesst Platinchlorid in die kochende Lösung. Beim Erkalten setzen sich kleine gelbe Nadeln von Chlorplatin-A. nieder.

Schwefelsäure-Amarin. — Man erhält es in kleinen, im Wasser und im Alkohol löslichen Krystallen.

Salpetersäure-Amarin. — Giesst man nach und nach verdünnte und kochende Salpetersäure über normal-A., so erhält man einen festen unkrystallisirbaren Stoff, welcher sich in einer gehörigen Menge kochenden Wassers vollkommen auflöst und beim Erkalten in microscopischen Säulen sich absetzt (Laurent).

Geschlecht Hydrosalamid $R—^{24}N^{2}O^{3}$.

720. Amid; gebildet durch Einwirkung des Ammoniaks auf verschiedene Gattungen des G. Salicylol (414):

$$3C^{7}H^{6}O^{2} + 2NH^{3} = C^{21}H^{18}N^{2}O^{3} + 3H^{2}O.$$

Die Gattungen dieses Geschlechtes verwandeln sich durch Sieden mit Alkalien in Ammoniak und in Gattungen des G. Salicylol.

Normal-Hydrosalamid (Salicylimid, Salhydramid). — $C^{21}H^{18}N^{2}O^{3}$. — Man stellt diesen Körper durch Auflösen des normal-Salicylols in drei bis vier Mal seinem Volum Alkohol und Zusatz einer dem angewandten Salicylol gleichen Menge von Ammoniak dar. Es bilden sich augenblicklich weissgelbe Nadeln und die ganze Flüssigkeit erstarrt bald zu einer Masse. Bei

einer gelinden Wärme löst sich aber alles wieder auf und die Flüssigkeit setzt beim Erkalten Krystalle von normal-H. ab.

In der Kälte ist dieser Körper in Alkohol schwer löslich; er löst sich aber ziemlich leicht in ungefähr 50 Th. kochenden Alkohols auf; Wasser scheint ihn nicht aufzulösen.

Bei 300° schmilzt er zu einer gelben und bräunlichen Masse und liefert ein weisses, sehr leichtes Sublimat; bei einer höheren Temperatur verkohlt er sich.

Eine schwache Kalilauge kann mit der Lösung von normal-H. ohne Zersetzung vermischt werden; allein in der Siedhitze entweicht Ammoniak und es bildet sich Kalium-Salicylol.

Schwache Säuren zersetzen es ebenfalls in der Kälte nicht; beim Erhitzen bildet sich Ammoniak und normal-Salicylol.

Eine alkoholische Lösung von normal-H. liefert mit ammoniakhaltigem essigsaurem Kupferoxyd Kupfer-Salhydramid (434).

Dreifachchlor-Hydrosalamid (Chlorosamid, Chlorosalicylamid). — $C^{21}(H^{15}Cl^{3})N^{2}O^{3}$. — Piria hat diesen Körper beim Durchleiten von trockenem Ammoniakgas über Chlor-Salicylol erhalten. Es ist ein gelber, in kleinen Schuppen krystallisirter Körper, welcher geschmacklos und im Wasser beinahe unlöslich ist. Erwärmt man ihn in einer alkalischen Flüssigkeit, so bildet sie Ammoniak und Chlor-Salicylol.

Dreifachbrom-Hydrosalamid (Bromosamid, Bromosalicylamid). — $C^{21}(H^{15}Br^{3})N^{2}O^{3}$. — Ammoniak wirkt auf Brom-Salicylol ganz auf dieselbe Weise wie auf die normal- und die Chlorgattung. Das Dreifachbrom-H. gleicht in seinen Eigenschaften dem vorhergehenden Körper und erleidet dieselbe Zersetzung unter dem Einfluss der Säuren und Alkalien.

Zweiundzwanzigste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der zweiundzwanzigsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern d. zweiundzwanzigsten Familie u. anderer Familien.
Pseudoerythrin $R-^{18}O^9$?	Aether?	?	Einwirkung des Alkohols auf Lecanorin (9te Fam.).
Sctrychnin $R-^{20}N^2O^2$.	Alkaloïd.	?	In den verschiednen Strychnosarten.

Geschlecht Pseudoerythrin $R-^{18}O^9$.

721. Produkt der Einwirkung des Alkohols auf normal-Lecanorin ([1]):

$$2[C^2H^6O + C^3H^8O^4] = H^2O + C^{22}H^{26}O^9.$$

Normal-Pseudoerythrin (Heeren's Pseudoerythrin, Lecanoräther). — $C^{22}H^{26}O^9$. — Leitet man einen Strom von salzsaurem Gas bis zur Sättigung in eine heissgesättigte, weingeistige Lösung von Lecanorin und verdunstet die Masse auf dem Wasserbade, um den grössten Theil der Säure zu verjagen, so fällt Wasser aus dem Rückstand einen schwarzgrünen harzartigen Stoff, welcher beinahe ganz aus normal-P. besteht. Um es zu reinigen löst man die Masse in kochendem Wasser auf; aus der filtrirten Lösung setzen sich beim Erkalten glänzende krystallinische und schimmernde Blätter ab, welche man aus Wasser umkrystallirt (Schunck, Rochleder und Heldt).

Dieser Körper ist in kaltem Wasser kaum löslich; in Al-

(1) Diese durch Rochleder und Heldt vorgeschlagene Formel scheint mir sehr zweifelhaft zu seyn. Das Pseudoerythrin hat bei der Analyse folgende Zahlen geliefert:

	(alt. Atomgew.) Liebig	Kane	Schunck	Rochleder u. Heldt	(neues Atomgew.) $C^{22}H^{26}O^9$
Kohlenstoff	60,8	61,2—61,2	61,7	61,4	60,8
Wasserstoff	6,3	6,2— 6,3	6,2	6,4	6,0.

Diese Analysen sind nicht mit dem Atomgewicht 75 berechnet worden, und sind auch nicht mit einem Strome Sauerstoffgas ergänzt worden. Man sehe die Note zu S. 153.

kohol und in Aether, so wie auch in alkalinischen Lösungen löst er sich leicht; aus den letzteren wird er durch eine Säure ohne Veränderung gefällt. Die wässrige Lösung wird rasch braun; in den alkalischen Lösungen erfolgt die Färbung sehr rasch; die ammoniakalische Lösung nimmt an der Luft eine weinrothe Farbe an.

Er schmilzt etwas über 120° ohne Wasser zu verlieren; im Wasser erwärmt, schmilzt er schon bei 100° (Heeren).

Er fällt die Lösung von keinem neutralen Metallsalz. Seine ammoniakalische Lösung fällt das essigsaure und das salpetersaure Bleioxyd weiss ([1]).

Löst man ihn in etwas Barytwasser auf, welches man mit einigen Tropfen Kalilauge vermischt hat, und lässt die Lösung in einer Retorte sieden, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt, und es geht zugleich normal-Alkohol über, welchen man leicht am Geruch und an der blauen Flamme, mit welcher er brennt, erkennen kann. Wird die filtrirte Lösung mit Ammoniak an der Luft stehen gelassen, so erscheint die den Orcinlösungen eigenthümliche rothe Färbung (Rochleder und Heldt).

Geschlecht Strychnin $R-^{20}N^2O^2$.

722. Alkaloïd; welches in den Ignatiusbohnen, in den Krähenaugen und in *Strychnos colubrina* u. s. w. vorkommt. Man hat es noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt.

Normal-Strychnin. — $C^{22}H^{24}N^2O^2$ (Gerhardt). — Merk's Verfahren um diesen Körper darzustellen besteht darin, dass man die Krähenaugen mit Wasser, welches mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, auszieht; die Körner werden zerdrückt und der erhaltene Brei ausgedrückt. Das Extrakt wird dann durch einen Ueberschuss von Kalkhydrat zersetzt. Man löst den Niederschlag im Alkohol auf und entfärbt

(1) Kane, welcher diesen Niederschlag analysirt hat, hat darin gefunden: Kohlenstoff 11,89, Wasserstoff 1,32 und 80,59 Pb^2O; es war also ein überbasisches Salz.

die Lösung durch Thierkohle; das S. krystallisirt heraus, während das Brucin in Auflösung bleibt. Man dampft die Mutterlauge ab, löst den Rückstand in Essigsäure auf und fällt die Lösung durch Ammoniak, nachdem man sie zuvor durch Thierkohle entfärbt hat. Aus dem Niederschlag zieht man durch kochendes Wasser das Brucin aus, während das Strychnin im unlöslichen Zustande zurückbleibt und durch Auflösen in Alkohol krystallisirt erhalten werden kann.

Man kann dasselbe Verfahren anwenden, wenn es sich darum handelt, das S. aus der Ignatiusbohne oder aus anderen Strychnosarten zu gewinnen. Es ist darin an eine eigenthümliche Säure gebunden (die Igasursäure), welche noch nicht näher bekannt ist.

Das normal-S. krystallisirt in vierseitigen Säulen, welche durch vierseitige Pyramiden zugeschärft sind; manchmal erhält man es in Octaëdern. Es ist farblos, geruchlos, sehr bitter und von unangenehmem Nachgeschmack; es wirkt selbst in kleinen Gaben als ein heftiges Gift.

Es schmilzt nicht und zersetzt sich bei einer hohen Temperatur, indem es sich verkohlt.

Es ist im Aether und im absoluten Alkohol unlöslich, wässriger Alkohol löst es besser; kochendes Wasser löst es kaum.

Es löst sich auch nicht in den ätzenden Alkalien; aber die Säuren lösen es leicht, selbst im verdünnten Zustande, und bilden mit ihm Salze, welche grösstentheils krystallisiren. Wässriges Chlor trübt diese Salze; sie werden auch durch Galläpfeltinktur und durch die anderen Reagentien, welche die Lösungen des Alkaloïds niederschlagen, gefällt.

Schmilzt man Kali und trägt nach und nach S. ein, so wird es roth und entbindet nach und nach Dämpfe von Chinolin (503); vorher bildet sich ein eigenthümliches, noch nicht untersuchtes Kalisalz.

Das reine S. färbt sich nicht durch Salpetersäure oder nimmt wenigstens mit dieser Säure nur eine gelbe Färbung an. Bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure entbinden sich keine salpetrigen Dämpfe, sondern die Substanz

wird braungelb und stellt nach dem Erkalten eine butterähnliche Masse dar, welche sich im Wasser in chromgelbe Klumpen verwandelt ([1]).

Chlorwasserstoff-Strychnin (salzsaures Strychnin). — $C^{22}H^{24}N^{2}O^{2},HCl + aq.$ (Gerhardt). — Man erhält dieses Salz sehr leicht durch Auflösen des Strychnins in verdünnter Salzsäure, in Form von prismatischen Nadeln, welche 4,5 pCt. = 1 Aeq. Krystallwasser enthalten, welches sie erst bei ungefähr 130° verlieren.

Chlorplatin-Strychnin. — $C^{22}H^{24}N^{2}O^{2},HCl,PtCl^{2}$. — Platinchlorid bildet in salzsaurem S. einen gelben Niederschlag, welcher 17,8 pCt. Platin enthält, und welcher die angegebene Zusammensetzung besitzt.

Jodwasserstoff-Strychnin. — $C^{22}H^{24}N^{2}O^{2},HI$. — Löst man normal-Strychnin in der Wärme in einem Ueberschuss von verdünnter Jodwasserstoffsäure auf, so krystallisiren beim Erkalten prismatische Nadeln von Jodwasserstoff-S. aus der Lösung.

Salpetersäure-Strychnin (salpetersaures Strychnin. — $C^{22}H^{24}N^{2}O^{2},NHO^{3}$. — Es krystallisirt aus einer heissgesättigten Lösung von S. in Salpetersäure in langen, seideglänzenden Nadeln.

Halbschwefelsäure-Strychnin (neutrales Salz). — $(C^{22}H^{24}N^{2}O^{2})^{2},SH^{2}O^{4} + 7$ aq. (Regnault). — Man erhält es in kleinen, rectangulären Säulen, welche an der Luft undurchsichtig werden; es enthält 13,7 pCt. = 7 Aeq. Krystallwasser, welche bei einer höheren Temperatur weggehen. Das Salz schmilzt dann in seinem Krystallwasser, erstarrt, nachdem sich

(1) Diese Substanz ist wahrscheinlich $C^{22}(H^{23}X)N^{2}O^{2}$, oder ein anderer stickstoffhaltiger, aus dem G. S. abgeleiteter Körper. Ich habe sie noch nicht analysirt. Sie schmilzt im kochenden Wasser zu einem braungelben Harze, welches sich nach und nach auflöst; beim Erkalten setzt ihre Lösung krystallinische Warzen ab. Sie löst sich auch in kochendem Alkohol sehr leicht auf. Kali bräunt die Lösung. Trocken erhitzt, zersetzt sich diese Substanz mit Explosion.

dieses verdampft hat, und zersetzt sich bei einer höheren Temperatur.

Es existirt auch ein saures Salz, welches in Nadeln krystallisirt.

Lässt man Strychnin mit schwefelsaurem Kupferoxyd sieden, so fällt es einen Theil des Kupferoxyds aus, und es bildet sich ein Doppeltsalz, welches nach dem Verdunsten in langen grünen Nadeln krystallisirt (Liebig).

Dreiundzwanzigste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der dreiundzwanzigsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern d. dreiundzwanzigsten Familie u. anderer Familien.
Narcotin $R-^{21}NO^{7}$.	Alkaloïd.	?	Im Opium.
Lophin $R-^{30}N^{2}$.	Alkaloïd.	?	Trockne Destillation d. Hydrobenzamids (21te Fam.).
Benzhydrocyanid $R-^{28}N^{2}O^{2}$.	?	?	Reaktion des n.-Benzoïlols (7te Fam.) u. des n.-Cyanürs (1te Fam.).
Cinchovatin $R-^{18}N^{2}O^{4}$.	Alkaloïd.	?	Im Jaënchina.
Brucin $R-^{20}N^{2}O^{4}$.	Alkaloïd.	?	In den Strychnosarten.

Geschlecht Narcotin $R-^{21}NO^{7}$.

723. Im Opium vorkommendes Alkaloïd.

Normal-Narcotin. — $C^{23}H^{25}NO^{7}$ (Analysen von Regnault, Hoffmann und Blyth). — Man erhält dieses Alkaloïd bei der Darstellung des Morphins, wovon man es durch Aether trennt. Man kann es direkt aus Opium mit Aether ausziehen, welcher es beim freiwilligen Verdunsten krystallisiren lässt. Das N. krystallisirt in geraden Säulen mit rhombischer Basis oder in platten, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es verliert bei 130° kein Wasser (Regnault) und schmilzt bei 170° unter Verlust von 3 pCt. Wasser (Berzelius).

Kaltes Wasser löst es nicht, kochendes Wasser löst $^1/_{400}$ davon auf; in Aether und in Alkohol ist es löslicher. Kali und Ammoniak lösen es nicht. Seine Lösungen sind bitter und besitzen keine alkalische Reaktion; sie färben die Eisenoxydsalze nicht blau.

Die Säuren lösen das Narcotin und bilden mit ihm sehr unbeständige Salze; die Lösung dieser Salze setzt beim Verdunsten den grössten Theil des N. ab. Diese Zersetzung erfolgt oft schon durch Zusatz von viel Wasser.

Viel N.-Salze lösen sich im Alkohol und im Aether.

Verdünnte Salpetersäure löst das Narcotin ohne Zersetzung auf; allein im concentrirten Zustande färbt sie es hellgelb und entwickelt bei gelindem Erwärmen Salpeteräther, während sich eine eigenthümliche rothgelbe Masse bildet. Erhitzt sich das Gemisch zu sehr, so entbinden sich salpetrige Dämpfe (Gerhardt).

Löst man das N. in Salzsäure auf und kocht die Lösung mit Platinchlorid, so zerlegt es sich in Opiansäure (544) und in Cotarnin (595). Dieselben Produkte bilden sich durch Einwirkung eines Gemisches von Mangansuperoxyd und von Schwefelsäure auf das Narcotin (Wöhler, Blyth).

Meiner Ansicht nach [1] lassen sich diese Reaktionen durch folgende Formeln erklären:

$$C^{23}H^{25}NO^7 + H^2O + 4PtCl^2 = 4PtCl + 4HCl + C^{10}H^{10}O^5 + C^{13}H^{13}NO^3$$

$$C^{23}H^{25}NO^7 + O^2 = H^2O + C^{10}H^{10}O^5 + C^{13}H^{13}NO^3.$$

Wässriges und verdünntes Kali greift das N. selbst in der Siedhitze nicht an. Kocht man aber dieses Alkaloïd lange mit concentrirter Kalilauge, so bildet sich ein ölartiger Körper, welcher das Kalisalz einer eigenthümlichen Säure, der *Narcotinsäure,* zu seyn scheint. Weingeistiges Kali löst das Narcotin in so reichlicher Menge, dass die Flüssigkeit dick wird. Wöhler, welcher diese Reaktion untersucht hat, hat bis jetzt die Säure, welche sich unter diesen Umständen bildet, noch

(1) Ich habe anderswo (S. 303) die Gründe angegeben, welche mich bewogen haben, Wöhler's Formeln zu verwerfen.

nicht isolirt; sie scheint in gewissen Fällen das Narcotin wieder zu erzeugen.

Erhitzt man das N. bis zum Schmelzen, so färbt es sich nach und nach; bis 220° bläht es sich auf, entbindet Ammoniak und liefert eine braune zerreibliche Masse, welche er *Humopinsäure* nennt.

Das N. wird in Chlorgas, besonders bei 100° gelb; es entbindet sich salzsaures Gas und man erhält einen amorphen, noch nicht analysirten Stoff.

Chlorwasserstoff-Narcotin. — $C^{23}H^{25}NO^{7},HCl$. — Trockenes salzsaures Gas verbindet sich mit normal-N. und liefert ein Produkt, welches aus Alkohol krystallisirt (Robiquet).

Chlorplatin-Narcotin. — $C^{23}H^{25}NO,HCl,PtCl^{2}$ (Blyth). — Man erhält diesen Körper durch Fällen des salzsauren Narcotins durch Platinchlorid.

Geschlecht Lophin $R-^{30}N^{2}$.

724. Alkaloïd; Produkt der trockenen Destillation des normal-Hydrobenzamids (21te Fam.).

Normal-Lophin. — $C^{23}H^{16}N^{2}$ (1). — Beim Erwärmen des Hydrobenzamids entbindet sich zuerst Ammoniak und ein flüssiges, stark riechendes Oel; sobald die Entwicklung von Ammoniak aufgehört hat, bleibt in der Retorte eine geschmolzene Masse zurück, welche bei stärkerem Erhitzen in die Vorlage übergehen würde. Man giesst sie in einen Mörser, zieht sie mit heissem Aether aus und bringt sie dann in kochenden Alkohol, in welchen man nach und nach Kalihydrat in Stücken einträgt, bis alles aufgelöst ist. Das L. setzt sich in schönen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, welche man mit Alkohol auswascht (Laurent).

Es ist farblos, geruchlos, ohne Geschmack und in kochendem Wasser unlöslich; es schmilzt bei 260°; beim Erkalten krystallisirt es in Nadeln, welche sich zu Büscheln vereinigen. Es destillirt ohne Veränderung über. In Alkohol und in Aether

(1) Nach einer gütigen Mittheilung von Laurent.

ist es beinahe unlöslich: eine kochende und ziemlich concentrirte Lösung von Kali in Alkohol löst es am besten, ohne es, selbst bei verlängertem Sieden, zu verändern.

Seine alkoholische Lösung macht geröthetes Lackmuspapier nicht blau. Sie bildet mit den meisten Säuren Salze, welche im Alkohol löslich und im Wasser unlöslich sind.

Brom scheint sich direkt mit ihm zu verbinden.

Chlorwasserstoff-Lophin (Lophinchlorür). — Man erhält dieses Salz durch Behandeln des normal-L. mit kochendem Alkohol und mit Salzsäure in Form von krystallinischen Schuppen.

Halbschwefelsäure-Lophin (schwefelsaures Lophin). — Kleine, längliche und glänzende Blättchen.

Chlorplatin-Lophin. — $C^{23}H^{16}N^{2},HCl,PtCl^{2}$. — Um dieses Salz darzustellen löst man salzsaures Lophin und Platinchlorid in kochendem Alkohol auf und vermischt die beiden Lösungen. Hat man die gehörige Menge Alkohol angewandt, so setzt sich nach einigen Sekunden ein Salz ab, welches sehr schön in langen, geschobenen, pomeranzengelben Blättern krystallisirt. Nach dem Erkalten giesst man die Mutterlauge ab und wascht die Krystalle mit Alkohol (Laurent).

Salpetersäure-Lophin. — $C^{23}H^{16}N^{2},NHO^{3} + aq.$ — Kleine, leichte, glänzende Blättchen, die sich im Alkohol lösen und im Wasser unlöslich sind; trocknet man diese Krystalle, bis sie anfangen weich zu werden, so verlieren sie ihr Krystallwasser.

Dreifachnitro-Lophin (Nitrilophil). — $C^{23}(H^{13}X^{3})N^{2} +$ aq.? — Die vorhergehende Verbindung liefert durch Kochen mit Salpetersäure einen gelben, ölartigen Stoff, welcher beim Erkalten fest wird. Man reinigt ihn durch Kochen mit Alkohol. Er schmilzt in der Hitze und scheint sich theilweise ohne Veränderung zu verflüchtigen; plötzlich aber entzündet er sich und hinterlässt einen bedeutenden Rückstand von Kohle (Laurent).

Geschlecht Benzhydrocyanid $R^{-28}N^{2}O^{2}$.

725. Normal-Benzoïlol (408) und normal-Cyanür zer-

setzen sich gegenseitig unter Ausscheidung der Bestandtheile des Wassers und Bildung von normal-B.:

$$3(C^7H^6O) + 2(CHN) = H^2O + C^{23}H^{18}N^2O^2.$$

Normal-Benzhydrocyanid. — $C^{23}H^{18}N^2O^2$. — Vermischt man Bittermandelöl oder normal-Benzoïlol mit beiläufig $^1/_4$ seines Vol. beinahe wasserfreier Blausäure und erwärmt das Gemisch gelinde, nachdem man es mit seinem Volum weingeistigem Kali geschüttelt hat, so setzen sich nach einiger Zeit weisse, käseartige Flocken aus der Flüssigkeit ab, ganz denen ähnlich, welche bei der Darstellung des Benzoïns mit einem blausäurehaltigen Bittermandelöl entstehen.

Man giesst den flüssigen Theil ab und nachdem man die Flocken mit kochendem Wasser ausgezogen hat, löst man sie im Alkohol auf. Das normal-B. setzt sich in Form einer weissen, leichten und coherenten Masse ab, welche manchmal einen Stich ins Grüne zeigt. Sie ist im Alkohol und selbst im Aether schwer löslich. Schwefelsäure löst sie mit grüner Farbe auf und wird nach und nach roth; Wasser fällt normal-B. daraus (1). Salpetersäure löst diesen Körper auf, zersetzt ihn aber zugleich. Weder Kali noch Salzsäure nehmen ihn auf. Er schmilzt in der Hitze und zersetzt sich bei einer höheren Temperatur, indem er einen Rückstand von Kohle hinterlässt (Zinin).

Geschlecht Cinchovatin $R-^{18}N^2O^4$.

726. Alkaloïd; durch Manzini im Jaën-China entdeckt (La Condamine's weisse Chinarinde, *Cinchona ovataa*), welches weder Chinin noch Cinchonin enthält.

Normal-Cinchovatin. — $C^{23}H^{28}N^2O^4$. — Die Darstellung dieses Alkaloïds (2) ist ganz dieselbe, wie die des Chinins;

(1) Diese Substanz kommt ihrem Aussehen und ihren Reaktionen Laurent's Benzimid sehr nahe; allein sie unterscheidet sich von ihm durch ihre Zusammensetzung.

(2) Manzini nimmt darin 1 Aeq. Wasserstoff weniger an;

Ausziehen der Rinde mit saurem Wasser, Fällung durch Kalk, Behandeln des Kalkniederschlages mit Alkohol von 36°. Aus der kochend filtrirten, sehr dunkeln Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten der grösste Theil des Alkaloïds ab. Man gewinnt eine neue Ausbeute durch Abdestilliren des Alkohols, Behandeln des Rückstandes mit einem schwachen Ueberschuss von Ammoniak und Fällen des C. durch Ammoniak, nachdem man den Farbstoff durch eine gesättigte Kochsalzlösung abgeschieden hat. Der im Alkohol aufgelöste Niederschlag liefert eine Flüssigkeit, welche man mit Thierkohle entfärbt und woraus sich Krystalle von normal-C. absetzen.

Dieser Körper krystallisirt in schönen, farb- und geruchlosen Säulen, welche länger sind als die Krystalle des Cinchonins, und vermöge ihrer geringen Löslichkeit erst nach einiger Zeit auf der Zunge einen bittern Geschmack entwickeln.

Alkohol löst ihn leicht auf, besonders in der Wärme, Aether weniger leicht. Die Lösung macht rothes Lackmuspapier blau und färbt Veilchensirup grün.

Säuren lösen ihn leicht auf und bilden sehr lösliche, gewöhnlich krystallisirbare Salze. Die Lösungen werden durch Alkalien gefällt, Ammoniak löst das C. in kleiner Menge auf und setzt es beim Erkalten in Krystallen ab.

Dieses Alkaloïd enthält kein Krystallwasser. Es schmilzt bei 188° zu einer braunen Flüssigkeit und verkohlt sich bei einer höheren Temperatar, indem es brenzliche und stinkende Produkte entbindet (Manzini).

Chlorwasserstoff-Cinchovatin. — $C^{23}H^{28}N^{2}O^{4},HCl$ + 2 aq. — Man erhält dieses Salz leicht durch Behandeln des normal-C. in der Wärme durch alkoholisches und mit Salzsäure angesäuertes Wasser. Es krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit. Beim Austrocknen im luftleeren Raume verliert es sein Krystallwasser. In salzsaurem Gas erwärmt sich das C. beträchtlich und zersetzt sich theilweise (Manzini).

allein seine Analysen stimmen gerade so mit meiner Formel, welche wegen der geraden Anzahl der Stickstoffäquivalente vorzuziehen ist.

Nach Winkler ist das Cinchovatin mit Pelletiers Aricin identisch.

Jodwasserstoff-Cinchovatin. — $C^{23}H^{28}N^2O^4,HI$. — Um es darzustellen behandelt man normal-Cinchovatin mit einem Ueberschuss von sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure; das Salz setzt sich beim Erkalten der Flüssigkeit in citronengelben Nadeln ab; es ist im Wasser schwer löslich und löst sich leichter im Alkohol, besonders in der Wärme. Es enthält kein Krystallwasser. Bei 250° schmilzt es, indem es sich zersetzt.

Schwefelsäure-Cinchovatin (doppeltschwefelsaures Cinchovatin, saures Salz). — $C^{23}H^{28}N^2O^4,SH^2O^4$. — Man erhält dieses Salz, welches kein Krystallwasser enthält, durch Auflösen des normal-C. in einem schwachen Ueberschuss von Schwefelsäure. Es krystallisirt.

Chlorplatin-Cinchovatin. — $C^{23}H^{28}N^2O^4,HCl,PtCl^2$. — Giesst man einen schwachen Ueberschuss von Platinchlorid in eine Lösung von salzsaurem Cinchovatin, so erhält man einen citronengelben Niederschlag von Chlorplatin-C. Dieser im Wasser kaum lösliche Körper löst sich besser im Alkohol, welcher ihn beim freiwilligen Verdunsten in krystallinischen Blättern hinterlässt (Manzini).

Geschlecht Brucin $R-^{20}N^2O^4$.

727. Alkaloïd, in verschiedenen Strychnosarten enthalten.

Normal-Brucin. — $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4$ aq. (1). Man erhält es bei der Darstellung des Strychnin's, wo es in der Mutterlauge bleibt; man dampft sie zum Krystallisiren ab und löst das Produkt im Alkohol auf.

Das B. ist im Wasser und im Alkohol viel löslicher als das Strychnin und kann mit Leichtigkeit von diesem Alkaloïd getrennt werden. Es krystallisirt beim Verdunsten seiner wein-

(1) Die Formel des trockenen Brucins stimmt ganz mit den Analysen von Regnault. Ich habe zwei Analysen von schön krystallisirtem, ungetrocknetem Brucin angestellt. Sie haben gegeben: Kohlenstoff 61,8—61,6, Wasserstoff 7,8—7,9. Nimmt man im Brucin 3 Aeq. Krystallwasser an, so müsste man nach Regnault's Formel erhalten müssen: Kohlenstoff 61,7, Wasserstoff 7,1. Regnault nimmt 4 Aeq. Krystallwasser, 15,3 pCt. an, Liebig hat 16,6 pCt. gefunden.

geistigen Lösung in geraden Säulen mit rhombischer Basis, welche manchmal ziemlich ansehnlich werden. Bisweilen erhält man es in Form von ineinander verschlungenen Nadeln. Es schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser; fällt man es durch Ammoniak aus einem seiner Salze, so erhält man es in Form eines Oeles, welches lange flüssig bleibt. Es ist ein äusserst heftiges Gift.

Es zersetzt sich bei einer höheren Temperatur.

Es löst sich leicht in verdünnten Säuren auf und bildet sehr bittere Salze, welche grösstentheils krystallisiren. Concentrirte Säuren zersetzen es.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst rosenroth, dann gelb und grüngelb. Behandelt man es mit concentrirter Salpetersäure, so erhitzt es sich; es bildet sich eine blutrothe Flüssigkeit und zugleich entbinden sich Salpeteräther (221), salpetrige Dämpfe und kohlensaures Gas. Die rothe Flüssigkeit ist im Wasser vollkommen löslich; Alkohol fällt pomeranzengelbe Flocken daraus, welche sich im Wasser mit blutrother Farbe auflösen; im Aether sind diese Flocken noch unlöslicher. Folgende Reaktion scheint hierbei statt zu finden ([1]):

$$C^{23}H^{26}N^2O^4 + 2NHO^3 = C^2H^5NO^2 + C^{21}H^{23}N^3O^8.$$

(1) Aus Mangel an Material habe ich diese Reaktion nicht, wie sie es verdiente, ermitteln können. Ich habe den rothen Körper dadurch isolirt, dass ich nur wenig Salpetersäure angewandt und das Produkt in der Kälte mit Wasser ausgewaschen habe, bis es nicht mehr sauer reagirte. Nach dem Trocknen bei 100° war es rothbraun. Dieser Körper ist ziemlich schwer vollkommen zu verbrennen. In zwei Analysen habe ich gleiche Quantitäten von Wasserstoff, aber höchst verschiedene Mengen von Kohlenstoff erhalten (0,417 Substanz haben gegeben 0,817 Kohlensäure und 0,202 Wasser, 0,304 Substanz, 0,568 Kohlenstoff und 0,142 Wasser, d. h. Kohlenstoff 53,4—50,9, Wasserstoff 5,3—5,19. Wäre die Formel $C^{21}H^{23}N^3O^8 = C^{21}(H^{23}X) N^2O^6$ richtig, so müsste man erhalten: 56,6 Kohlenstoff und 5,11 Wasserstoff.

Dieser rothe Körper zersetzt sich beim Erhitzen rasch wie die meisten durch Salpetersäure erzeugten Körper.

Einmal getrocknet löst er sich nur in geringer Menge in kochendem Wasser auf; beim Erkalten trübt sich die Lösung etwas. In kochendem Alkohol löst er sich noch schwerer.

Lässt man die rothe Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf normal-Brucin entsteht, 48 Stunden lang stehen, so findet man sie in eine pomeranzengelbe, dem chromsauren Bleioxyd ähnliche Masse verwandelt. Dieses Produkt ist in kaltem Wasser schwer löslich (Gerhardt).

Chlorwasserstoff-Brucin. — $C^{23}H^{26}N^2O^4,HCl$. — Löst man das B. in der Wärme in sehr verdünnter Salzsäure auf, so erhält man beim Erkalten kleine, krystallinische Büschel, welche die angegebene Zusammensetzung besitzen.

Jodwasserstoff-Brucin. — $C^{23}H^{26}N^2O^4,HI + 2$ aq. — Dieses Salz krystallisirt in vierseitigen, kurzen Säulen, welche 6,36 pCt. Krystallwasser enthalten (Regnault).

Salpetersäure-Brucin (salpetersaures Brucin). — $C^{23}H^{26}N^2O^4,NHO^3 + 2$ aq. (Regnault). — Mit verdünnter Salpetersäure erhalten stellt dieses Salz farblose, vierseitige, durch zwei Flächen zugeschärfte Säulen dar. Dieses Salz ist weniger löslich als das entsprechende Strychninsalz.

Halbschwefelsäure-Brucin (neutrales Salz). — $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2,SH^2O^4 + 7$ aq. (Regnault). — Es enthält 12 pCt. Krystallwasser, welches bei 130° vollkommen weggeht.

Ammoniak löst ihn leicht auf und wird zugleich dunkler; bei einer gewissen Concentration färbt sich die Lösung grün; Alkohol fällt dunkelgrüne, beinahe schwarze Flocken daraus, wenn man vorher alles Ammoniak verjagt und die Lösung concentrirt hat.

Die wässrige Lösung dieses neuen Produktes ist grün; es scheint das Ammoniaksalz einer Amidsäure zu seyn. Essigsäure fällt dunkelgrüne Flocken daraus; allein Salzsäure löst alles mit braunrother, den Lösungen des rothen Körpers in Salzsäure eigenthümlicher Farbe auf. Dieselbe grüne Lösung liefert mit essigsaurem Bleioxyd und mit salpetersaurem Silberoxyd dunkelgrüne Flocken.

Aetzkali löst diesen rothen Körper leicht mit gelbbrauner Farbe auf

Vierundzwanzigste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der vierundzwanzigsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der vierundzwanzigsten Familie u. anderer Familien.
Paraffin $R+^2$.	Kohlenwasserstoff.	?	Trockne Destillation des Wachses (19te Fam.).
Cerosie RO.	Aldehyd.	?	Im Zuckerrohr.
Athamanthin $R-^{14}O^7$.	?	?	In der Wurzel von *Athamanta oreoselinum.*
Rufin $R-^{26}O^9$.	?	N.-Phlorizin scheidet in der Hitze 3 H^2O aus	?
Phlorizin $R-^{20}O^{12}$.	?	?	In den Wurzeln des Apfelbaums.
Phlorizeat $R-^{16}N^2O^{15}$.	?	?	?

Geschlecht Paraffin $R+^2$.

728. Kohlenwasserstoff; mit den GG. Formen, Aceten. Valeren u. s. w. homolog; Destillationsprodukt des Bienenwachses und anderer fetten, harz- oder wachsartigen Produkte. Es kommt auch im Russ und im Theer vor.

Normal-Paraffin. — $C^{24}H^{50}$ (Lewy). — Man kann diesen Körper durch die trockene Destillation des Wachses bereiten. Man behandelt das Produkt durch Kali um die Margarinsäure zu verseifen und erhält so ein Gemisch von Paraffin und von ölartigen Kohlenwasserstoffen. Wird dieses Gemisch der trockenen Destillation unterworfen, so geht das Paraffin zuletzt und erst bei einer starken Hitze über. Man reinigt es durch Krystallisiren aus kochendem Alkohol.

Das P. krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche einen Perlmutterglanz besitzen. Es ist geruch- und geschmacklos und bildet auf dem Papier keinen fetten Fleck. Bei 44° schmilzt es zu einem farblosen Oel, welches bei 310° unverändert übergeht; es brennt mit heller, nicht russender Flamme.

Es ist im Wasser unlöslich; allein Aether, fette und flüchtige Oele lösen es leicht.

Es verdankt seinen Namen (von *parum affinis*) dem grossen Widerstande, den es der Einwirkung der Reagentien entgegensetzt. Alkalien, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es nicht an; rauchende Salpetersäure greift es jedoch in der Wärme an (J. Gay-Lussac) und Chlorgas wirkt unzweideutig auf es ein und liefert einen krystallisirten, an Chlor reichen Körper (Lewy), welcher mit Dreifachchlor-Formen (Chloroform) homolog zu seyn scheint.

Walter hat eine Analyse eines fossilen Harzes mitgetheilt, welches vor mehreren Jahren von Truskawietz in Gallicien entdeckt wurde. Man findet es in einer Tiefe von 1 bis 1 $^1/_2$ Klafter in Sandstein- und Thonlagern, welche von Erdpech durchdrungen sind.

Dieses fossile Harz besitzt eine schwarzbraune Farbe; sein Geruch ist durchdringend und erinnert an den des Erdpechs; es löst sich in Alkohol und in Aether schwer auf, schmilzt bei 59 C. und siedet bei ungefähr 350°.

Es krystallisirt aus Aether als eine perlmutterglänzende Masse, welche nichts anderes als Paraffin zu seyn scheint.

Geschlecht Cerosie RO.

729. Aldehyd ([1]); mit den GG. Acetol, Butyrol, Aethal, Cerin u. s. w. homolog, in dem Wachs des Zuckerrohrs und gewisser Palmenarten.

Normal-Cerosie. — $C^{24}H^{48}O$ (Lewy). — Schabt man die Oberfläche der Rinde des Zuckerrohrs und vorzüglich der violetten Varietät ab, so erhält man eine wachsähnliche Substanz, welche Avequin Cerosie genannt hat. Man löst sie in kochendem Alkohol auf und erhält beim Erkalten feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche das Papier nicht fett machen (Dumas).

Das Cerosie schmilzt bei 82°; es ist in kaltem Aether und

(1) Im ersten Bande S. 147 habe ich das Cerosie als einen Alkohol betrachtet; allein Lewy's Analysen beweisen, dass es dieser Klasse von Körpern nicht angehört.

Alkohol unlöslich, löst sich hingegen leicht in kochendem Alkohol. Es ist sehr hart und lässt sich leicht pulvern.

Durch Behandeln des C. mit Kalikalk hat Lewy eine weisse, im Alkohol und im Aether schwer lösliche Säure erhalten, welche sich leicht in Steinöl auflöst, und bei 93,°5 C. schmilzt. Lewy drückt ihre Zusammensetzung durch $C^{48}H^{96}O^{3}$ aus; allein diese Formel scheint mir nicht richtig zu seyn. Der Verfasser hatte übrigens nicht genug Substanz, um diesen Gegenstand gehörig zu untersuchen. (1)

Geschlecht Athamantin $R-^{14}O^{7}$.

730. Die Normalgattung ist noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden.

Normal-Athamantin. — $C^{34}H^{30}O^{7}$? — Man trifft diese Substanz in der Wurzel und in den beinahe reifen Körnern von *Athamanta oreoselinum* an; man hat sie noch nicht in den Blättern nachgewiesen, noch in einigen anderen Gattungen desselben Geschlechtes wie *A. Cervaria* und *A. Libanotis*. Man erhält sie durch freiwilliges Verdunsten des alkoholischen, nicht zu concentrirten Extraktes. Die Krystalle werden zwischen Filtrirpapier ausgedrückt und durch Umkrystallisiren gereinigt, bis sie vollkommen weiss geworden.

Das normal-A. krystallisirt in asbestartigen, seideglänzenden Fasern; manchmal erhält man grössere Krystalle. Es besitzt einen ranzigen, seifenartigen Geruch, welcher in der Wärme deutlicher wird. Es ist im Wasser unlöslich und schmilzt darin bei der Temperatur der Siedhitze in Tröpfchen, welche auf den Boden des Gefässes niedersinken. Alkohol und Aether lösen es leicht auf. Seine Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt.

Der Schmelzpunkt des normal-A. liegt zwischen 60° und 80°. Es verflüchtigt sich nicht ohne Veränderung, erträgt jedoch eine ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen. Bei der trocknen Destillation gibt es unter anderen Produkten Valeriansäure.

Leitet man im geschmolzenen Zustande salzsaures Gas

(1) Man sehe für das Nähere seine Arbeit über die Wachse im Allgemeinen in *Comptes rendus* t. XX. p. 34. Januar 1845.

hindurch, so wird es verschluckt. Erhitzt man die Masse auf 100°, so geräth sie ins Kochen und entbindet Valeriansäure, indem sie normal-Oroselon zurücklässt (14te Fam.):

$$C^{24}H^{30}O^{7} = 2C^{5}H^{10}O^{2} + C^{14}H^{10}O^{3}.$$

Schweflige Säure und Schwefelsäure bewirken dieselbe Reaktion.

Aetzkali löst das normal-A. mit brauner Farbe auf, unter Bildung von Valerat und einer weissen Substanz, welche wahrscheinlich ebenfalls Oroselon ist (Schnedermann und Winkler).

Geschlecht Rufin R—$^{26}O^{9}$.

731. Die Normalgattung bildet sich durch Einwirkung der Hitze auf normal-Phlorizin:

$$C^{24}H^{28}O^{12} = 3H^{2}O + C^{24}H^{22}O^{9}.$$

Normal-Rufin. — $C^{24}H^{22}O^{9}$. — Erhitzt man normal-Phlorizin im Oelbade, so verliert es Wasser, schmilzt und entwickelt bis ungefähr 200° Dämpfe, ohne Gas. Erhält man die Masse einige Zeit lang bei 235°, so erhält man als Rückstand eine harzartige, sehr schöne, rothe, zerreibliche Masse ([1]), welche sich in Alkohol leicht mit dunkelpomeranzengelber Farbe löst und in Aether beinahe unlöslich ist. Wasser löst sie in der Siedhitze auf indem es sie augenblicklich entfärbt; beim Erkalten wird die Lösung milchig (Mulder).

Das R. löst sich mit schöner rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Die Lösung wird durch Wasser entfärbt; sie enthält eine gepaarte Verbindung.

Salzsäure löst es nicht auf; Salpetersäure zersetzt es in der Wärme.

Es löst sich mit rother Farbe in Kali und Ammoniak auf; Säuren fällen es aus dieser Lösung.

(1) Mulder hat darin gefunden: Kohlenstoff (alt. At.) 64,2—64,1; Wasserstoff 5,3—5,2. Meine Formel erfordert: Kohlenstoff (n. At) 63,5; Wasserstoff 4,8.

Geschlecht Phlorizin $R-^{20}O^{12}$ [1].

732. Die Normalgattung ist durch Stass und v. Koninck in der Rinde der Wurzeln des Apfelbaums entdeckt worden.

Normal-Phlorizin. — $C^{24}H^{28}O^{12} + 2$ aq. — Um diesen Körper darzustellen zieht man die Wurzelrinde des Apfelbaums durch kochendes Wasser aus, concentrirt die Lösung und sellt sie an einen kühlen Ort zum Krystallisiren hin. Beim Erkalten scheidet sich das normal-P. als seidenartige, gelbliche Nadeln aus, welche man durch Thierkohle reinigt. Will man grosse Mengen dieses Körpers darstellen, so thut man wohl daran, die Wurzeln mit schwachem Alkohol auszuziehen (Stass).

Es ist ein fester, seideglänzender Stoff, welcher sich aus concentrirten Lösungen in kleinen Bündeln absetzt; verdünnte Lösungen fällen ihn bei langsamem Erkalten in platten, glänzenden Nadeln.

Er besitzt einen schwach bitteren Geschmack und einen süssen Nachgeschmack. Kaltes Wasser löst ihn kaum, kochen-

(1) Ich gebe hier die Analysen des Phlorizins:

Getrocknetes Phlorizin:

	Stass.	J. Gay-Lussac.	Petersen.	Erdmann.	Erdmann u. Marchand.
Kohlenst. (a. At.)	58,1—58,6	56,96	56,95	57,67	57,08
Wasserstoff	5,6— 5,7	5,82	5,82	5,89	5,61.

Krystallisirtes Phlorizin.

Kohlenstoff (alt. Atomgew.)	53,8—54,2
Wasserstoff	6,1— 6,0.

Da das Phlorizin sich unter dem Einfluss der Säuren in Traubenzucker und in Phloretin, dessen Aeq. C^{12} enthält, zerlegt, so hat man folgende Formeln, welche nur durch die Bestandtheile von H^2O sich unterscheiden.

	$C^{24}H^{32}O^{14}$.	$C^{24}H^{30}O^{13}$.	$C^{24}H^{28}O^{12}$.	$C^{24}H^{26}H^{11}$.
Kohlenstoff (n. Atomgew.)	53,0	54,7	56,6	58,7
Wasserstoff	5,9	5,7	5,5	5,3.

Man sieht, dass die Abweichungen in den Analysen nur von einer mehr oder weniger starken Austrocknung der Substanz herrühren.

des Wasser in allen Verhältnissen. Alkohol und Holzgeist lösen ihn leicht; kochender Aether nimmt nur Spuren davon auf.

Bei 100° verliert das P. 7,6 pCt. = 2 Aeq. Krystallwasser und schmilzt bei 106°: bei 109° ist es vollkommen flüssig und gleicht einem farblosen Harze; sobald die Masse ganz geschmolzen ist, fängt sie wieder an zu erstarren, wenn auch die Temperatur steigt und bei 130° ist sie vollkommen hart; bei 160° schmilzt sie wieder und entwickelt bis zu 200° Wasser, indem sie sich roth färbt. Sie verwandelt sich dann in normal-Rufin (731):

$$C^{24}H^{28}O^{12} = 3H^2O + C^{24}H^{22}O^9.$$

Bei einer höheren Temperatur verkohlt es sich.

Das bei 130° erhitzte P. verändert seine chemischen Eigenschaften nicht; es ist nur im Wasser weniger leicht löslich und setzt sich aus seiner wässrigen Lösung im amorphen Zustande ab; nach und nach nimmt es jedoch sein krystallinisches Aussehen wieder an.

Seine wässrige Lösung fällt Bleiessig.

In der Kälte wird es durch Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure nicht zersetzt, jedoch verwandeln es diese Säuren durch langes Stehen in Traubenzucker und in normal-Phloretin. Bei 90° bewirkt Oxalsäure dieselbe Metamorphose:

$$C^{24}H^{28}O^{12} + 4H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{12}H^{12}O^4.$$

Verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte auf. Durch verlängerten Contact oder im concentrirten Zustande zerstört sie es unter Entbindung von kohlensaurem Gas und von Stickoxyd und Bildung von Oxalsäure und von Nitro-Phloretin.

Alkalien lösen das P. ohne Veränderung auf. Diese Lösungen können beim Ausschluss der Luft aufbewahrt werden. Kochende Kalilauge bewirkt die Bildung eines schwarzen Körpers.

Das normal-P. verschluckt von 11 bis 12 pCt. Ammoniakgas, an der feuchten Luft färbt sich das Produkt nach und nach

pomeranzengelb, roth und zuletzt dunkelblau. Es bildet sich unter diesen Umständen Ammoniak-Phlorizeat:

$$C^{24}H^{28}O^{12} + O + 3NH^{3} = H^{2}O + C^{24}H^{32}N^{2}O^{15},NH^{3}.$$

Dreifachcalcium-Phlorizin (phlorizinsaurer Kalk). — $C^{24}(H^{25}Ca^{3})O^{12}$. — Dampft man eine Lösung von normal-P. in Kalkwasser im luftleeren Raume ab, so erhält man eine gelbe, krystallinische Masse, welche diese Zusammensetzung zu besitzen scheint. Dieser Körper besitzt die Eigenschaft, eine beträchtliche Menge Kupferoxydhydrat aufzulösen (Stass).

Dreifachbaryum-Phlorizin (phlorizinsaurer Baryt). — $C^{24}(H^{25}Ba^{3})O^{12}$. — Um diesen Körper von constanter Zusammensetzung zu erhalten, fällt man eine Lösung von normal-P. in Holzgeist durch eine holzgeistige Lösung von Baryt. Der Niederschlag wird durch Holzgeist gewaschen, rasch ausgedrückt und beim Abschluss der Luft getrocknet. Das so bereitete Dreifachbaryum-Ph. enthält jedoch immer etwas Holzgeist (Stass).

Sechsfachblei-Phlorizin. — $C^{24}(H^{22}Pb^{6})O^{12}$. — Vermischt man eine kochende Lösung von normal-P. mit Bleiessig, mit der Vorsicht einen Ueberschuss von Bleiessig beizubehalten, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Sechsfachblei-P. ([1]). Dieser Körper bietet immer dieselbe Zusammensetzung dar, wenn man ihn unter den angegebenen Umständen darstellt. Unter anderen Bedingungen sind die Mengen Blei, welche er enthält, verschieden. Er zersetzt sich beim Trocknen bei 170° nicht, verliert aber alles Wasser und bietet die angegebene Zusammensetzung dar (Stass).

Geschlecht Phlorizeat $R-^{16}N^{2}O^{15}$.

733. Produkt der Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf Phlorizin (732).

(1) Die Formeln von Stass sind:

$$C^{32}H^{36}O^{15},2Ca^{2}O$$
$$C^{32}H^{36}O^{15},2Ba^{2}O$$
$$C^{32}H^{30}O^{12},4PbO.$$

Allein die Analysen dieses Chemikers stimmen vollkommen mit den von mir vorgeschlagenen Formeln überein.

Normal-Phlorizeat (Phlorizein). — $C^{24}H^{32}N^2O^{15}$ (1). — Es ist der rothe Niederschlag, welchen Säuren in der Lösung des Ammoniak-P. hervorbringen. Stass wendet, um ihn darzustellen, folgendes Verfahren an: man fällt das rohe Produkt, welches von der Einwirkung von Ammoniak auf n.-Phlorizin herrührt, durch Alkohol und löst den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge Wassers auf. Diese Lösung versetzt man tropfenweise mit Alkohol, welchen man mit Essigsäure angesäuert hat, und wascht den erhaltenen Niederschlag mit concentrirtem Alkohol aus.

Das normal-P. ist fest und unkrystallisirbar. Sein Geschmack ist schwach bitter. Es löst sich leicht in kochendem Wasser auf; Alkohol, Holzgeist und Aether lösen es kaum.

Es zersetzt sich in der Hitze; feuerbeständige Alkalien verändern nach und nach seine Farbe und verwandeln es in einen braunen Stoff (Stass).

Ammoniak-Phlorizeat. — $C^{24}H^{32}N^2O^{15},NH^3$. — Es ist schwer, diesen Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten; seine Darstellung gelingt am besten, wenn man Phlorizin unter einer Glocke, über einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, in welche man von Zeit zu Zeit Stückchen Kalihydrat wirft, stehen lässt. Vermeidet man, einen Ueberschuss von Ammoniak anzuwenden, so erhält man unter gewissen noch nicht genau bekannten Umständen einen unkrystallisirbaren, blauen Stoff, welcher sich im Wasser leicht löst; meistens jedoch ist das Produkt rothbraun.

Schwefelwasserstoff und eine Lösung von Zinnoxydul in Kali entfärben diesen Niederschlag; an der Luft verliert die Lösung ebenfalls ihre schöne blaue Farbe.

Alaunerde entzieht ihr ebenfalls ihre blaue Farbe und färbt sich blau.

Sie fällt Eisen-, Zink-, Blei- und Silbersalze.

(1) Diese, nach den Analysen von Stass berechnete Formel erfordert: Kohlenstoff (neues Atomgew.) 48,9 — Wasserstoff 5,4 — Stickstoff 4,9. Stass hat gefunden: Kohlenstoff 48,1—49,2, Wasserstoff 5,6—5,8, Stickstoff 5,0—5,4.

Silber-Phlorizeat. — $C^{24}(H^{31}Ag)N^2O^{15}$? — Blauer Niederschlag, welcher sich schon durch Wasser zersetzt.

Geschlecht Isatilim $R^{-32}N^4O^5$.

734. Amid, gebildet durch Einwirkung des Ammoniaks auf das G. Isatin (464):

$$3[C^8H^5NO^2] + NH^3 = H^2O + C^{24}H^{16}N^4O^5.$$

Normal-Isatilim. — $C^{24}H^{15}O^4O^5$. — Dieser Körper bildet sich manchmal bei der Darstellung des normal-Isatimids, er stellt gelbe, unkrystallisirbare Flocken dar.

Concentrirte Salzsäure färbt ihn nicht violett; Kali greift ihn leicht an.

Ausser diesem Körper bildet sich oft noch ein anderer, welchen Laurent *Amisatim* genannt hat ($C^{48}H^{39}N^{11}O^9$?), dessen Natur aber noch nicht genau ermittelt ist.

Geschlecht Isatimid $R^{-31}N^5O^4$.

735. Amid; gebildet durch Einwirkung des Ammoniaks auf das G. Isatin:

$$3[C^8H^5NO^2] + 2NH^3 = 2H^2O + C^{24}H^{17}N^5O^4.$$

Normal-Isatimid. — $C^{24}H^{17}N^5O^4$. — Um diese Verbindung zu erhalten, leitet man wasserfreies Ammoniakgas über Normal-Isatin, welches man mit absolutem oder mit gewöhnlichem Alkohol befeuchtet hat. Wendet man absoluten Alkohol an, so ist der erste Stoff, welcher krystallisirt normal-Imasatin, welchen man leicht an seiner Krystallform (Säulen mit vierseitiger oder rektangulärer Basis) erkennt. Aus der Mutterlauge setzt sich dann das normal-I. in Form eines gelben, glänzenden, amorphen Pulvers ab. Es ist im Wasser unlöslich; kochender Alkohol und Aether lösen es kaum auf; kochender, ammoniakhaltiger Alkohol löst es ziemlich leicht.

Kali löst es auf, indem es sich gelb färbt und Ammoniak entbindet; die Flüssigkeit enthält Isatat (Laurent).

Fünfundzwanzigste Familie.

Ich kenne keinen in diese Stufe gehörenden Körper.

Sechsundzwanzigste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern der sechsundzwanzigsten Familie.	Umwandlungsverhältnisse zwischen den Geschlechtern d. sechsundzwanzigsten Familie u. anderer Familien.
Cholesterin $R-{}^{8}O$.	Aldehyd?	?	Im Gehirn, in den Gallensteinen u. s. w.
Essal $R-{}^{34}O$.	?	?	Trockne Destillation des Schwefel-Benzoïlols (7te Fam.).
Salicin $R-{}^{16}O^{14}$.	?	?	In der Weidenrinde u. s. w.
Helicin $R-{}^{18}O^{15}$.	?	Oxydation des Salicins durch NHO^3.	?
Sulforufat $R-{}^{16}S^2O^{20}$.	Zweibas. gep. Salz.	Paarung des Salicins mit Schwefelsäure.	?

Geschlecht Cholesterin $R-{}^{8}O$.

736. Aldehyd? Vielleicht mit den GG. Benzoïlol und Cuminol homolog?

Normal-Cholesterin (Cholsterin), — $C^{26}H^{44}O$ (nach den Analysen von Chevreul und Payen). — Gewisse Gallensteine bestehen beinahe ausschliesslich aus Cholesterin. Diese Gallensteine sind specifisch leichter als Wasser, besitzen ein krystallinisches Aussehen und lösen sich in Aether und in Alkohol auf.

Man findet das Cholesterin auch in dem Gehirn, im Serum des Blutes und im Eigelb.

Um es rein zu erhalten löst man die Gallensteine in kochendem Alkohol auf, welchen man mit etwas Kali versetzt hat, um die fetten Säuren aufzulösen, welche darin vorkommen könnten. Das Ch. scheidet sich dann in Form von perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen ab, welche geschmacklos und leichter als Wasser sind.

Es schmilzt bei 137° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blättrigen, durch Reibung elektrisch werdenden Masse erstarrt. Beim Ausschluss der Luft kann es ohne Veränderung destillirt werden. Kochendes Kali greift es nicht an; erhitzt man es aber mit Kalikalk, so entwickelt sich bei 250° Wasserstoffgas, während eine fette, unkrystallisirbare und im Alkohol beinahe unlösliche Substanz mit Kali zurückbleibt.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das C. Kochende Salpetersäure verwandelt es in eine krystallisirbare Säure, welche bei 58° schmilzt und durch Pelletier und Caventou unter dem Namen *Cholesterinsäure* bezeichnet wurde. Man kennt ihre genaue Zusammensetzung nicht.

Geschlecht Essal $R^{-34}O$.

737. Unterwirft man Schwefelbenzoïlol der trockenen Destillation (7te Fam.), so entbindet sich zuerst Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, und es bleibt in der Retorte ein Gemisch von normal-Stilben und von Schwefel-Essal (Laurent):

$$8C^7H^6S = 3H^2S + 2CS^2 + 2C^{14}H^{12} + C^{26}H^{18}S.$$

Schwefel-Essal (Thionessal). — $C^{26}H^{18}S$. — Um diesen Körper zu erhalten destillirt man Schwefelbenzoïlol und trennt das erste Produkt, welches zu Nadeln erstarrt; es ist das normal-Stilben. Erhöht man dann die Temperatur, so condensirt sich das Schwefel-Essal im Hals der Retorte, wo es zu einer nadelförmigen Masse erstarrt; um es zu reinigen pulvert man es und kocht es mit Aether, welcher das Stilben auflöst; es bleibt ein weisses Pulver zurück, welches man aus kochendem Steinöl krystallisirt.

Das Schwefel-E. ist farb- und geruchlos und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; kochender Alkohol löst nur Spuren davon auf; kochender Aether löst es schwer. Es schmilzt bei 178°. Sein Dampf besitzt einen schwachen Geruch, welcher nicht schwefelartig ist; er brennt mit röthlicher, russender Flamme.

Kochendes, weingeistiges Kali zersetzt es nicht; Kalium greift es in der Hitze an und bildet Schwefelkalium und einen reichlichen Rückstand von Kohle (Laurent).

Vierfachbromschwefel-Essal (Bromethionessil). — $C^{26}(H^{14}Br^{4})S$. — Das Schwefel-E. wird durch Brom heftig angegriffen; das Produkt ist pulverförmig, schmilzt bei einer hohen Temperatur und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Tafeln. Es ist ohne Zersetzung flüchtig (Laurent).

Vierfachnitroschwefel-Essal (Nitrethionessil). — $C^{26}(H^{14}X^{4})S$. — Gelbe, durchsichtige, nicht krystallisirbare Masse; sie ist ziemlich leicht schmelzbar und wird durch weingeistiges Kali nicht angegriffen.

Geschlecht Salicin $R-^{16}O^{14}$.

738. Die Normal-Gattung dieses Geschlechtes wurde durch Leroux in der Rinde von verschiedenen Arten von Weiden, Pappeln ([1]) und Zitterpappeln entdeckt.

Normal-Salicin. — $C^{26}H^{36}O^{14}$ ([2]). — Man zieht es aus der Weidenrinde mit kochendem Wasser aus, fällt das Extrakt mit einem kleinen Ueberschuss von Bleiessig, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit genug Schwefelsäure, um alles Blei auszu-

(1) Braconnot hat in der Rinde von verschiedenen Pappeln einen krystallisirbaren Stoff entdeckt, welchen er *Populin* nennt, und welcher durch mehrere Eigenschaften vom Salicin abweicht. Dieses Populin ist im Wasser sehr schwer löslich; die Lösung besitzt einen dem Süssholzsafte ähnlichen Geruch. Es löst sich besser in Alkohol und in Essigsäure; verdünnte und kochende Säuren scheinen es in Saliretin zu verwandeln; concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Dreifachnitro-Phenat; endlich bläht es sich bei der Destillation auf und entbindet ein Oel, welches zu einem krystallisirten Stoff erstarrt.

(2) Diese Formel ist die einzige, welche mit den Metamorphosen des Salicins und mit den zahlreichen Analysen, welche man über diese Substanz gemacht hat, stimmt. Nach $C = 75$ berechnet geben diese Analysen folgende Zahlen:

	Piria.	Marchand.	Otto.	Mulder.	Erdmann.
Kohlenst.	54,88-54,25	54,76-54,44	54,50-54,47	54,63-54,13	54,88
Wasserst.	6,36- 6,43	6,22- 6,14	6,39- 6,41	6,30- 6,19	6,35.

Die Formel $C^{26}H^{36}O^{14}$ erfordert: Kohlenstoff 54,6, Wasserstoff 6,3.

scheiden. Man behandelt diese Flüssigkeit durch Tierkohle und filtrirt sie kochend. Das S. setzt sich dann im krystallisirten Zustande ab; man reinigt es durch Umkrystallisiren.

Das normal-S. ist weiss, in Schuppen krystallisirt, im Wasser und im Alkohol löslich, im Aether und in Terpenthinöl unlöslich. Es schmilzt bei 120°, verliert bis 200° kein Wasser und zersetzt sich bei einer höheren Temperatur. Seine Lösungen sind bitter und reagiren nicht auf Pflanzenfarben.

Seine wässrige Lösung wird weder durch Bleizucker noch durch Bleiessig, noch durch Leim, noch durch Galläpfeltinktur gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das normal-S. blutroth; Wasser entfärbt das Produkt; es enthält dann ein gepaartes Salz (G. Sulforufat), und unverändertes S. in Auflösung (Mulder). Wird das Gemisch erhitzt so bildet sich zugleich ein harzartiger Stoff (Mulder's *Olivin*, Braconnot's *Rutilin*), welchen ich in der vierzehnten Familie (G. *Saliretin*) schon beschrieben habe. Die rothe Färbung des normal-S. durch Schwefelsäure kann dazu dienen, seine Gegenwart in der Weidenrinde zu entdecken.

Kocht man das S. mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so verwandelt es sich in Traubenzucker und in normal-Saliretin (Piria):

$$C^{26}H^{36}O^{14} + H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{14}H^{14}O^3.$$

Kochende Alkalien lösen das S. ohne es zu zersetzen. Erhitzt man es mit einem Ueberschuss von geschmolzenem Kali, so entbindet es reichlich Wasserstoffgas und verwandelt sich zuletzt in Salicylat (422) und in Oxalat (Gerhardt).

Bei der Destillation mit Mangansuperoxyd und mit Schwefelsäure liefert das normal-S. viel Ameisensäure und viel kohlensaures Gas (Döbereiner).

Ein Gemisch von chromsaurem Kali und von Schwefelsäure verwandelt es in Kohlensäure, Ameisensäure und in normal-Salicylol (Piria).

Es liefert auch durch blosse Destillation eine ziemliche

Menge normal-Salicylol; allein dann ist das Produkt mit einem brandigen Stoff verunreinigt (Gerhardt). Destillirt man es mit Aetzkalk so liefert es ein Gemisch von Phenat und von normal-Salicylol (Stenhouse's *Saliçon*).

Eine Lösung von Synaptas zerlegt es in Glucose und in normal-Saligenin (413):

$$C^{26}H^{36}O^{14} + 2H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + 2C^7H^8O^2.$$

Lässt man sehr schwache und kalte Salpetersäure auf normal-S. einwirken, so verwandelt man es in normal-Helicin (Piria):

$$C^{26}H^{36}O^{14} + O^2 = H^2O + C^{26}H^{34}O^{15}.$$

Lässt man normal-S. ein oder zwei Mal mit Salpetersäure kochen, welche man mit zehnmal ihrem Volum Wasser verdünnt hat, so wird es gelb und entbindet rothe Dämpfe und den Geruch des normal-Salicylols. Eisenoxydsalze ertheilen dann der Lösung die Farbe der Tinte. Durch die Ruhe setzt es normal-Salicylol ab, dessen Menge zunimmt wenn man das Gemisch langsam, ohne es kochen zu lassen, abdampft. Bringt man aber die Flüssigkeit von neuem zum Sieden, so wird sie klar und setzt dann beim Erkalten Nadeln ab, welche durch Eisenoxydsalze roth werden und Nitro-Salicylat sind (422). Durch verlängerte Einwirkung von Salpetersäure verwandelt sich das Salicin zuletzt in Dreifachnitro-Phenat. Unter diesen Umständen bildet sich auch normal-Oxalat (Gerhardt). Durch Erwärmen mit Bleisuperoxyd liefert es Formiat.

Chlorgas verwandelt es in Fünffachchlor-S.

Achtfachblei-Salicin. — $C^{26}(H^{28}Pb^{8})O^{14}$ (1). — Um diese Verbindung zu erhalten, giesst Piria einige Tropfen Ammoniak in eine concentrirte und heisse Lösung von normal-S., welche er dann tropfenweisse mit Bleiessig vermischt, bis ungefähr die Hälfte des S. gefällt ist. Man erhält so einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen

(1) Diese Formel erfordert 64,7 pCt. Bleioxyd $Pb = 650$. Piria hat erhalten 63,6 $Pb = 647{,}2$.

der Stärke ähnlich ist. Sein Geschmack ist zugleich bitter und süss. Das Achtfachblei-S. löst sich in Essigsäure und in Kali.

Säuren, selbst die schwächsten, zersetzen es und scheiden das normal-S. aus. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt ihm eine rothe Färbung.

Es verliert beim Austrocknen bei 200° kein Wasser.

Unter anderen Umständen scheinen sich Bleiverbindungen zu bilden, die in ihrer Zusammensetzung von der vorhergehenden abweichen.

Fünffachchlor-Salicin (Chlorsalicin). — $C^{26}(H^{31}Cl^{5})O^{14}$. — Leitet man einen Strom von Chlorgas durch normal-S., welches man im Wasser vertheilt hat, so löst es sich zuerst auf und die Flüssigkeit wird gelb; fährt man aber fort, das Gas durchzuleiten, so kommt ein Augenblick, wo die Lösung sich plötzlich trübt, und zwar in Folge der Bildung eines krystallinischen Stoffs, welcher Fünffachchlor-S. ist (Piria).

Dieser Körper stellt eine gelbe, perlmutterglänzende, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Masse dar. Er ist im Wasser und im absoluten Alkohol schwer löslich und löst sich besser im Weingeist. Sein Geruch ist unangenehm und eigenthümlich, sein Geschmack beissend.

Beim Erwärmen in einer Retorte schmilzt das Fünffachchlor-S. zu einer gelblichen Flüssigkeit und liefert bei der Destillation salzsäurehaltiges Wasser und ein beinahe farbloses Oel. In der Retorte bleibt ein Rückstand von Kohle.

Kocht man es mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt es sich in normal-Glucose und in Fünffachchlor-Saliretin:

$$C^{26}(H^{31}Cl^{5})O^{14} + H^{2}O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^{14}(H^{9}Cl^{5})O^{3}.$$

Piria hat noch ein anderes Produkt beschrieben, welches er durch Einwirkung von Chlor auf normal-S. erhalten hatte; allein die Zusammensetzung dieses Produktes muss durch neue Analysen bestätigt werden.

Geschlecht Helicin $R-^{18}O^{15}$.

739. Die Normalgattung bildet sich durch Oxydation des normal-Salicins (738) durch Salpetersäure:

$$C^{20}H^{36}O^{14} + O^{2} = H^{2}O + C^{26}H^{34}O^{18}.$$

Normal-Helicin. — $C^{26}H^{34}O^{15}$. — Behandelt man Salicin bei gewöhnlicher Temperatur durch sehr verdünnte Salpetersäure, so bildet sich ein sauerstoffreicher Körper als Salicin, welcher die Eigenschaft besitzt sich unter dem Einfluss der Säuren und der Alkalien und des Synaptases sehr rasch in Salicylol und in normal-Glucose zu verwandeln ([1]).

Geschlecht Sulforufat $R-^{16}S^{2}O^{20}$.

740. Zweibasisches, gepaartes Salz? Produkt der Paarung des normal-Salicins (738) mit Schwefelsäure.

Doppeltcalcium-Sulforufat (rufinschwefelsaurer Kalk). — $C^{26}(H^{34}Ca^{2})S^{2}O^{20}$? — Trägt man kleine Mengen von Salicin in concentrirte Schwefelsäure, so erhält man eine pomeranzengelbe Flüssigkeit, welche durch Wasser entfärbt wird. Sättigt man die Lösung durch Kreide, so nimmt sie eine rothe Farbe an und enthält dann Doppeltcalcium-S. Dieses Salz ist im Alkohol unlöslich. Behandelt man es durch Alkohol, nachdem man es zur Trockne eingedampft hat, so löst man das unzersetzte Salicin auf. Wird es während dem Abdampfen sauer, so muss man es wieder mit Kreide sättigen (Mulder).

Das Doppeltcalcium-S. ist ein kastanienbraunes, zerfliessliches, im Alkohol und im Aether unlösliches Pulver. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf.

Das Doppeltblei-S. ist im Wasser unlöslich und wird durch doppelten Austausch erhalten. Die Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze sind löslich.

(1) Ich kenne Piria's Arbeit nur aus den *Comptes-rendus de l'Acad.* t. XVII. S. 186. Dieser Chemiker stellt darin für das Helicin die Formel $C^{52}H^{70}O^{31}$ auf, welche mir nicht einfach genug scheint um richtig zu seyn. Die meinige unterscheidet sich übrigens von jener nur durch die Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser.

Die S. zersetzen sich beim Sieden unter Bildung von Sulfaten und wahrscheinlich von normal-Glucose. Die Analyse dieser Salze ist übrigens zu wiederholen.

Siebenundzwanzigste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebenundzwanzigsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der siebenundzwanzigsten Familie und anderer Familien.
Laurostearin $R-{}^{4}O^{4}$.	Glycerid.	?	In den Lorbeeren.
Hydrocinnamid $R-{}^{30}N^{2}$.	Amid.	?	Einwirkung des Ammoniaks auf normal-Cinnamol (9teFam.)

Geschlecht Laurostearin $R-{}^{4}O^{4}$.

741. Glycerid; kommt in den Lorbeeren vor; zerlegt sich durch Alkalien in n.-Glycerin und in normal-Laurat (563):

$$C^{27}H^{50}O^{4} + 2(HK)O + H^{2}O = C^{3}H^{8}O^{3} + [C^{12}(H^{23}K)O^{2}].$$

Normal-Laurostearin. — $C^{27}H^{50}O^{4}$. — Die Lorbeeren enthalten ein flüchtiges Oel, Harz, Gummi, einen fetten, flüchtigen Stoff (*Laurin*) und normal-L.

Um diesen letzten Körper zu erhalten zieht Marsson die gepulverten Lorbeeren mehrere Male durch kochenden Alkohol aus, filtrirt die Lösung so heiss als möglich und wascht die beim Erkalten ausgeschiedene Substanz durch kalten Alkohol. Man reinigt sie dann durch Schmelzen auf dem Wasserbade, Filtriren der geschmolzenen Flüssigkeit und mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol.

Im reinen Zustande stellt das L. eine weisse, aus sehr kleinen, seideglänzenden, oft sternförmig gruppirten Nadeln bestehende Masse dar. In der Kälte löst es sich sehr schwer in Alkohol, viel leichter in kochendem und absoluten Alkohol, woraus es beim Erkalten beinahe vollständig herauskyrstallisirt.

Es löst sich ebenfalls leicht im Aether und scheidet sich durch freiwilliges Verdunsten in Krystallen daraus ab. Es

schmilzt bei 44° oder 45° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, leicht zerreiblichen, talgähnlichen Masse.

Kalilauge verseift es ziemlich leicht und bildet mit ihm eine dünne Emulsion; die durch Kochsalz ausgeschiedene Seife ist hart und gibt durch Mineralsäuren Laurinsäure.

Bei der trockenen Destillation liefert es normal-Acrolein und einen festen Körper, welcher aus Aether krystallisirt (Marsson).

Geschlecht Hydrocinnamid $R-^{30}N^2$.

742. Amid; durch normal-Cinnamol gebildet (483).

Normal-Hydrocinnamid (hydrure d'azocinnamyle). — $C^{27}H^{24}N^2$. — Lässt man trockenes Ammoniakgas auf normal-Cinnamol (Zimmtöl) einwirken, so wird dieses sehr dick. Durch Auflösen des Produktes in einem heissen Gemisch von Alkohol und von Aether erhält man, beim Erkalten, schöne Nadeln von normal-H.:

$$3C^9H^8O + 2NH^3 = 3H^2O + C^{27}H^{24}N^2.$$

Durch Umkrystallisiren erhält man diesen Körper farblos. Er ist geruchlos und löst sich im Wasser nicht. Er ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen, amorphen Masse. Bei der Destillation zerlegt er sich und liefert ein Oel und einen festen Stoff. Kochende Salzsäure zersetzt ihn nicht; weingeistiges Kali greift ihn ebenfalls nicht an; kochende Salpetersäure zersetzt ihn und liefert einen in kochendem Wasser schmelzbaren Körper.

Achtundzwanzigste Familie.

Geschlechter.	Chemische Functionen der Geschlechter.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der achtundzwanzigsten Familie.	Umwandlungs-Verhältnisse zwischen den Geschlechtern der achtundzwanzigsten Familie und anderer Familien.
Olivil $R-^{20}O^{10}$.	?	?	Im Olivenharz.
Benzoïnam $R-^{32}N^2O$.	Amid.	?	Einwirkung des Ammoniaks a. normal-Benzoïlol (7te F.).

Geschlecht Olivin $R_{-}^{20}O^{10}$.

743. Die Normalgattung ist in dem Olivenharz enthalten.

Normal-Olivil. — $C^{28}H^{36}O^{10} + 2$ aq. (Sobrero). — Man erhält diesen Körper leicht durch Behandeln des gepulverten Olivenharzes durch Aether und Auflösen des Rückstandes in kochendem Alkohol; beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das O. Man befreit es leicht von einem beigemischten, harzartigen Stoff durch Waschen mit Alkohol, welcher nur unbedeutende Mengen von O. aufnimmt. Durch Umkrystallisiren erhält man es vollkommen rein.

Das normal-O. krystallisirt in glänzenden, strahlenförmigen Nadeln, welche sich in Alkohol und in Wasser leicht auflösen; es löst sich auch in kleiner Menge in Aether und in Oelen auf.

Der Schmelzpunkt des krystallisirten O. liegt bei 120°; es gewinnt beim Schmelzen ein harzartiges Aussehen ohne einen Gewichtverlust zu erleiden; beim Erkalten verliert es seine Durchsichtigkeit nicht, sondern gewinnt kleine Risse, ohne seine krystallinische Struktur wieder anzunehmen; sein Schmelzpunkt sinkt dann auf 70° herunter. Löst man es von neuem in Alkohol auf und lässt es wieder krystallisiren, so erlangt es seinen ersten Schmelzpunkt wieder (120°).

Das normal-O. krystallisirt aus Alkohol im wasserfreien Zustande, aus Wasser krystallisirt es mit 2 Aeq. Wasser, wovon es eines im luftleeren Raume und das andere beim Schmelzen verliert (Sobrero).

Das hohe Aeq. des O. und die grosse Menge Sauerstoff, welche es enthält, scheinen darauf hinzuweisen, dass Fermente es, wie Salicin und Phlorizin zerlegen können. Seine Reaktionen sind übrigens noch nicht untersucht worden.

Vierfachblei-Olivil. — $C^{28}(H^{32}Pb^{4})O^{10} + 2$ aq.? — Verbindung, welche man durch indirekte, durch Sobrero nicht weiter angegebene Mittel darstellt [1].

(1) *Journal de Pharm.* 3ième Série t. III. p. 286.

Geschlecht Benzoïnam $R^{-32}N^2O$.

744. Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf normal-Benzoïn (603):

$$2[C^{14}H^{12}O^2] + 2NH^3 = 3H^2O + C^{28}H^{24}N^2O.$$

Normal-Benzoïnam. — $C^{28}H^{24}N^2O$. — Lässt man ein Gemisch von Alkohol, Ammoniak und Benzoïn mehrere Monate lang in einer verschlossenen Flasche stehen, so erhält man eine Substanz, die ich weiter oben (718) unter dem Namen *Benzoïnam* beschrieben habe. Verändert man die Bedingungen der Darstellung, so bilden sich mehrere Produkte, welche es äusserst schwer hält zu trennen und unter welchen Laurent (1) einen Körper mit folgenden Eigenschaften isolirt hat.

Er fällt in Form von weissen, mikroskopischen, farblosen und im Wasser unlöslichen Nadeln nieder. Aether und Steinöl lösen ihn nur in geringer Menge. Beim Erkalten seiner heissgesättigten Lösung krystallisirt er in seideglänzenden Nadeln, welche die ganze Mutterlauge ausfüllen, so dass man glauben sollte, das B. wäre ziemlich löslich. Es ist schmelzbar und krystallisirt theilweise beim Erkalten.

Kali scheint es nicht anzugreifen.

Salzsäure löst es in Gegenwart von kochendem Alkohol leicht auf; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so fällt etwas B. nieder; Ammoniak fällt das übrige. Die concentrirte, alkoholische und saure Lösung liefert mit Chlorplatin keinen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme auf und nimmt eine rothe Färbung an. Wasser fällt es in pomeranzengelben Flocken aus dieser Lösung (Laurent).

Ich beschliesse hier die Beschreibung der organischen Verbindungen über welche ich genaue Angaben habe auffinden können; wie man sieht, habe ich mit Fleiss alle Körper weg-

(1) *Comptes-rendus de travaux chimiques* t. I. *fevrier* S. 37.

gelassen, die man nur dem Namen nach kennt und deren chemische Verhältnisse noch nicht ermittelt sind ([1]).

Man kennt eine gewisse Anzahl stickstoffhaltiger Substanzen, welche in physiologischer Beziehung das höchste Interesse darbieten, während ihre chemischen Charaktere noch sehr unbekannt sind; es sind die Substanzen, welche den Hauptbestandtheil aller thierischen Gewebe ausmachen und unter dem Namen Albumin, Fibrin, Casein, Leim u. s. w. bekannt sind. Diese Körper stehen wahrscheinlich auf einer sehr hohen Stufe der organischen Leiter und ihr Aequivalent ist ohne Zweifel sehr beträchtlich; allein ungeachtet der Analysen einer grossen Anzahl gewissenhafter und verdienstvoller Chemiker weiss man über ihre Zusammensetzung und ihr chemisches Verhalten nichts gewisses. Uebrigens gehören die meisten Versuche, welche man über diese Körper angestellt hat, ins Gebiet der physiologischen Chemie, welches dem Plane dieses Werkes fern liegt. Ich habe hier blos dem chemischen Verhalten, d. h. den Metamorphosen der Körper meine Aufmerksamkeit gewidmet.

Ich verweise also, für alles, was diese Substanzen und die aus ihnen abgeleiteten Verbindungen betrifft, auf die trefflichen Lehrbücher von Dumas und von Liebig.

(1) Man sehe nach den *Zusätzen und Berichtigungen*, einige neue Beiträge zu meiner *Theorie der homologen Verbindungen*.

Zusätze und Berichtigungen.

ERSTER BAND.

S. 313.

Zusatz zum Artikel *normal-Methol.*

Durch Erwärmen mit Salpetersäure und Quecksilber oder Silber, liefert das normal-M. kein Fulminat (Ure).

Gepulvertes Aetzkali ist nach Dr. Ure ein vortreffliches Mittel um zu erkennen, ob Alkohol Holzgeist enthält. Letzterer Körper nimmt augenblicklich eine braune Farbe an, während Alkohol, selbst nach einem Contakt von mehreren Stunden sich nicht färbt: erst im Laufe des Tags gewinnt er einen Stich ins Gelbe. Enthält er aber Holzgeist, so nimmt er schon nach 10 Minuten eine gelbe, und nach einer halben Stunde eine braune Farbe an.

S. 328.

Das Geschlecht *Cyan* ist in die zweite Familie zu versetzen, das Aeq. des Cyans ist in der That $C^2N^2 = 2$ Vol. Dampf. Das normal-C. ist ein Anhydrid des normal-Oxamids; denn:

$$C^2H^4N^2O^2 = 2H^2O + C^2N^2.$$

S. 330.

Das Geschlecht *Hydrocyanür* gehört ebenfalls in die zweite Familie uud muss mit dem G. Oxamid vereinigt werden. Das Schwefel-H. ist in der That nichts anderes als Doppeltschwefel-Oxamid (Laurent).

S. 355.

Zu dem Artikel *nitro-Aceten.*

Die Bildung des Nitro-Acetens durch normal-Alkohol und Salpetersäure erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$2C^2H^6O + NHO^3 = C^2(H^5X) + C^2H^4O + 2H^2O.$$

X ist NO^2 gleich; in dieser Reaktion bildet sich also nothwendig Aldehyd.

Giesst man Salpetersäure auf Brucin, so entbindet es vollkommen reines Nitro-Aceten. Narcotin entbindet ebenfalls Nitro-A., wenn man es in der Wärme vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure behandelt (Gerhardt).

S. 356.

Zum G. *Aetherylen.*

Ueberchlor-Aetherilen. — C^2Cl^6. — Wahrscheinlich ist der Chlorkohlenstoff C^2Cl^6, welchen ich unter dem Namen Ueberchlor-Aceten beschrieben habe, in das G. Aetherilen zu versetzen, denn dieser Körper zersetzt sich unter mehreren Umständen in $C^2Cl^4 + Cl^2$, d. h., $R+^2$ wird R, wie es mit allen Gattungen des G. Aetherilen der Fall ist.

Vierfachchlordoppeltbrom-Aetherilen (Chlorethosbromür). — $C^2(Cl^4B^2)$. — Es bildet sich, wenn Ueberchlor-Aetheren mit Brom dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird. Seine Krystallform ist der des vorhergehenden Körpers ähnlich; sein spec. Gew. ist 2,3 bei 21°. Es zersetzt sich in der Hitze in Brom und Ueberchlor-Aetheren; die alkalischen Schwefelmetalle bewirken dieselbe Umwandlung (Malaguti).

S. 361.

Zu dem Artikel *Ueberchlor-Aetheren.*

Lässt man Ueberchlor-Aetheren mit Wasser in einer Atmosphäre von Chlorgas stehen, so verwandelt es sich in Ueberchlor-Aceten C^2Cl^6, in HCl und in Chloressigsäure (Kolbe):

$$C^2Cl^4 + Cl^2 = C^2Cl^6$$

$$C^2Cl^6 + 2H^2O = 3HCl + C^2(HCl^3)O^2.$$

S. 363.

Zu dem Artikel *Normal-Alkohol.*

Liebig's *Acetol* (Döbereiner's Sauerstoffäther) scheint nicht ein einziger Körper zu seyn. Er bildet sich durch Einwirkung des Platinschwarzes auf Alkohol. Sein Siedpunkt

liegt bei 95°. Es kann nur unreiner Essigäther seyn. Uebrigens stimmen die Analysen von **Liebig** nicht genug unter einander überein. (Man sehe Ann. der Pharm. Bd. XIV. S. 156.)

Die Ueberchlorsäure scheint sich mit normal-A. wie die Schwefelsäure zu verhalten; beim Erhitzen des Gemisches erhält man normal-Aether und später Weinöl, während die Masse zugleich schwarz wird. Die Aetherifikation durch Ueberchlorsäure ist unbegrenzt, wie die durch Schwefelsäure (**Weppen**).

Vermischt man gleiche Gewichtstheile geschmolzener und feingepulverter Borsäure und absoluten Alkohols, so erfolgt nach und nach eine beträchtliche Wärmeentwicklung. Sucht man den Alkohol durch Destillation zu entfernen, so findet man, dass die Temperatur in der Retorte weit über den Siedpunkt des Alkohols hinaussteigen kann, bevor alle Flüssigkeit verschwunden ist. Unterbricht man die Destillation bei 110° und behandelt die erkaltete Masse durch wasserfreien Aether, giesst die ätherische Lösung ab und erhitzt sie nach und nach im Oelbade bis 200°, so erhält man als Rückstand dieser Destillation eine dicke Flüssigkeit, welche bei dieser Temperatur weisse Nebel ausstösst, die beim Erkalten zu einem festen Körper verdichten. Diese Verbindung stellt nach **Ebelmen** den Borsäure-Aether dar, welchen dieser Chemiker vorläufig als $C^4H^{10}O$, BO^6 betrachtet. Allein diese Formel scheint mir unrichtig zu seyn (*Comptes-rendus de l'Académie* t. XVIII. p. 1202).

Derselbe Chemiker hat auch zwei Kieselsäureäther durch Einwirkung von Chlorkiesel auf Alkohol erhalten (*Comptes-rendus de l'Académie* t. XIX. p. 398). Die analysischen Resultate dieser Arbeit sind noch nicht mitgetheilt worden.

S. 377.

Zu dem G. *Acetol.*

Vierfachchlor-Acetol. — C^2Cl^4O. — Der Ueberchloräther (303) zersetzt sich bei 300° in Chlor-Aceten und in Vierfachchlor-A. (**Malaguti**):

$$C^4Cl^{10}O = C^2Cl^6 + C^2Cl^4O.$$

Letztere Verbindung ist flüssig, flüchtig, raucht an der Luft und siedet zwischen 100° und 105°; ihr Geruch ist er-

stickend und unerträglich; sie ist neutral, macht auf der Haut einen weissen Fleck und zerstört sie nach und nach.

Wirft man sie ins Wasser, so sinkt sie unter, wie ein Oel, löst sich aber nach und nach auf indem sie sich in Chloressigsäure (Dreifachchlor-Acetat G.) und in Salzsäure zerlegt:

$$C^2Cl^4O + H^2O = C^2(HCl^3)O^2 + HCl.$$

Man kann diese Reaktion zur Darstellung der Chloressigsäure benützen. Bringt man Vierfachchlor-A. mit absolutem Alkohol zusammen, so erfolgt eine sehr beträchtliche Temperaturerhöhung, und es bildet sich Chloressigäther (Dreifachchlor-Acetalkohol G. 307) und Salzsäure

$$C^2H^6O + C^2Cl^4O = C^4(H^5Cl^3)O^2 + HCl.$$

Diese Reaktionen sind durch Malaguti beobachtet worden.

S. 381.

Zum Artikel *Kalium-Acetat.*

Dieses Salz besitzt die Eigenschaft, sich in Essigsäure aufzulösen und mit 1 Aeq. dieser Säure zu krystallisiren: $C^2(H^3K)O^2 + C^2H^4O^2$, (doppeltessigsaures Kali Melsens). Das Produkt stellt prismatische Nadeln oder Blättchen dar, welche nach dem Auspressen zwischen Filtrirpapier einen Perlmutterglanz zeigen. Lässt man es langsam krystallisiren, so setzt es sich in Form von langen platten Säulen ab, welche dem geraden rectangulären System anzugehören scheinen. Diese Krystalle sind sehr biegsam und zerfliesslich; absoluter Alkohol löst sie leichter in der Wärme als in der Kälte. Man erhält sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocken, ohne dass sie sich zersetzen; bei 148° schmelzen sie, und sieden bei 200° unter Entbindung von Essigsäure; während die Temperatur nach und nach bis 300° steigt, wo das Salz anfängt sich zu zersetzen.

Leitet man einen Strom von Wasserdämpfen über dieses Salz, so wird der Ueberschuss von Essigsäure verjagt, wenn das Wasser im Ueberschuss vorhanden ist (Melsens). Es ist klar, dass die Essigsäure in diesem Produkt die Rolle des Krystallwassers übernimmt.

Melsens hat auf die Zersetzung dieses Produktes durch

die Hitze ein Verfahren gegründet um vollkommen reine Essigsäure zu erhalten. Es genügt in der That dieses Salz mit Vorsicht bis gegen 300° zu destilliren um das normal-A. im krystallisirbaren Zustande zu erhalten.

Ettling hat (*Ann. der Pharm.* Bd. I. S. 296) ein Kupfercalcium-Acetat beschrieben:

$$\left.\begin{matrix} C^2(H^3Cu)O^2 \\ C^2(H^3Ca)O^2 \end{matrix}\right\} + 4 \text{ aq. oder vielmehr}$$

$$C^2(H^3Cu^1/_2Ca^1/_2)O^2 + 2 \text{ aq.}$$

Dieses Salz zersetzt sich schon bei 75° C. unter Entwicklung von Essigsäure.

S. 391.

Zusatz zum Artikel *normal-Oxalat.*

Die Zersetzung der gewässerten oder trockenen Oxalsäure durch Schwefelsäure erfolgt langsam aber vollständig bei 100° (Turner).

Die gewässerte Säure schmilzt gegen 98° C. und zersetzt sich schon bei 110°. Zwischen 120° und 130° ist die Gasentwicklung sehr rasch (Gay-Lussac). Ist sie vorläufig getrocknet worden, so sublimirt sie sich bei 165° (Turner), ohne Zersetzung, wenn sie vollkommen trocken ist, und zersetzt sich einige Grade über dieser Temperatur.

Gay-Lussac, welcher zuerst die Zersetzuug der Oxalsäure in Kohlenoxyd und in Kohlensäure beobachtet hat, hat 6 Vol. CO^2 und 5CO erhalten, allein er hatte Oxalsäure angewandt, welche Krystallwasser enthielt. Mit wohlgetrockneter Oxalsäure hat Turner viel weniger Kohlenoxydgas erhalten.

S. 414.

Geschlecht Gelatat $R+{}^1NO^2$.

Einbasisches Salz, mit dem G. Urethylan (254) isomer, Produkt der Einwirkung der Säuren und der Alkalien auf Leim.

Normal-Gelatat (Leimzucker). — $C^2H^5NO^2$? — Braconnot hat diesen Körper auf folgende Weise dargestellt: 12 Gr. Leim wurden mit 24 Gr. concentrirter Schwefelsäure vermischt; nach 24 Stunden war die Flüssigkeit nicht gefärbter als wenn

man anstatt Säure Wasser angewandt hätte. Sie wurde mit $^1/_{10}$ Lit. Wasser vermischt und 5 Stunden lang gekocht, dann gehörig verdünnt und durch Kreide gesättigt. Nach dem Filtriren und Eindampfen blieb ein Sirup, in welchem sich nach einem Monat körnige Krystalle von Leimzucker bildeten. Die darüberschwimmende Flüssigkeit wurde abgegossen, die Krystalle mit schwachem Alkohol gewaschen und dann wieder krystallisirt. Man erhält den Leimzucker ebenfalls durch Einwirkung von Alkalien auf Leim; die Behandlung durch Alkalien bietet sogar den Vortheil dar, dass sich kein Leucin bildet, wodurch die Reinigung des Zuckers viel leichter wird; allein bei diesem Verfahren ist es schwerer sich Zucker zu verschaffen, welcher ohne Rückstand verbrennt. Kalk scheint keinen zu geben (Boussingault).

Dieser Körper krystallisirt viel leichter als der Rohrzucker. Wenn die Lösung concentrirt ist, so bildet sich augenblicklich an ihrer Oberfläche eine Krystallkruste. Man erhält ihn in körnigen, harten, unter den Zähnen knirschenden Krystallen, welche platte Säulen oder Tafeln bilden. Sein Geschmack ist süss, wie der des Traubenzuckers; er ist in kaltem Wasser schwer löslich, seine Lösung gährt nicht mit Bierhefe. Kochender Alkohol löst ihn selbst im verdünnten Zustande nicht auf (Braconnot).

Der Leimzucker schmilzt weniger leicht als der Rohrzucker. Bei der Destillation liefert er ein weisses Sublimat und ein ammoniakhaltiges Produkt.

Silber-Gelatat. — $C^2(H^4Ag)NO^2$. — Silberoxyd löst sich leicht in einer Lösung von Leim wieder auf, allein es ist schwer ein Produkt von constanter Zusammensetzung zu erhalten ([1]).

(1) Ich kann weder die Formeln von Boussingault noch die von Mulder für den Leimzucker und seine abgeleiteten Verbindungen annehmen. Diese Formeln sind folgende:

Leimzucker $C^{16}H^{36}N^8O^{14}$ (Boussingault)
Metallverbindungen $C^{16}H^{30}N^8O^{11},4M^2O$.
Krystallisirte Zuckersalpetersäure $C^{16}H^{30}N^8O^{11},4N^2O^5,9H^2O$
Zuckersalpetersaures Silberoxyd $C^{16}H^{30}H^8O^{11},4N^2O^5,4Ag^2O,2H^2O$.

Man muss bedenken, dass der Leimzucker schwer von Leucin

Aus der heissfiltrirten Flüssigkeit setzen sich körnige, sehr durchsichtige Krystalle ab (Boussingault).

Kupfer-Gelatat. — $C^2(H^4Cu)NO^2$. — Kocht man eine Lösung von Leimzucker mit Kupferoxyd, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne azurblaue Farbe an und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese Verbindung ist im Wasser leicht löslich; Kohlensäure zersetzt sie nicht (Boussingault).

Blei-Gelatat. — $C^2(H^4Pb)NO^2$. — Kocht man eine Lösung von normal-G. mit Bleioxyd, so erhält man eine Bleiverbindung, welche in schönen, farblosen Nadeln krystallisirt. Kohlensäure zersetzt dieses Salz; man muss es daher beim Ausschluss der Luft abdampfen (Boussingault).

Durch Auflösung der vorhergehenden Gattungen in Salpetersäure erhält man Nitrogattungen (Nitro-Saccharate), ohne dass eine Gasentwicklung stattfindet. Man erhält auch das Nitrosilber-G. durch Auflösen des normal-G. in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Alle Nitro-G. verpuffen in der Hitze (Boussingault).

Nitro-Gelatat (Zuckersalpetersäure). — $C^2(H^4X)NO^2 +$ aq.? — Um es darzustellen löst man normal-G. in schwacher Salpetersäure auf und erwärmt gelinde. Bei vorsichtigem Abdampfen erscheinen Krystalle; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Krystallmasse, welche man auspresst und durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol reinigt. Während der Auflösung des normal-G. in Salpetersäure findet keine merkliche Gasentwicklung statt.

zu reinigen ist; die Zuckersalpetersäure und ihre Salze erhält man leicht. Die Analyse, welche Boussingault über die krystallisirte Säure angestellt hat, führt zu der Formel $C^2H^6N^2O^5$, welche erfordert:

	Meine Formel:	Analysen:
Kohlenstoff	17,5	17,3—17,4
Wasserstoff	4,4	4,6— 4,5
Stickstoff	20,3	20,1—20,3.

Es ist unmöglich eine Formel zu finden, welche mit den Versuchen besser übereinstimmt. Diese Formel stellt ein Aeq. Leimzucker $C^2H^5NO^2$ + 1 Aeq. Salpetersäure NHO^3 oder $C^2(H^4X)NO^2 +$ aq. vor.

Das Nitro-G. ist im Wasser leicht löslich und krystallisirt mit der grössten Leichtigkeit in schönen, farblosen, durchsichtigen, platten Säulen. Sein saurer und zugleich schwach süsser Geschmack ist ungefähr dem der Weinsäure gleich. In der Hitze bläht es sich bedeutend auf und verbreitet einen stechenden Dampf. Mit Metall- und Erdlösungen gibt es keinen Niederschlag. Es löst Eisen und Zink unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf (Braconnot).

Nitrokalium-Gelatat (zuckersalpetersaures Kali). — $C^2(H^3KX)NO^2 + aq.$? — Dieses Salz krystallisirt leicht; es besitzt einen frischen salpetrigen Geschmack mit süssem Nachgeschmack (Braconnot, Boussingault).

Nitrocalcium-Gelatat. — Das Nitro-G. löst den kohlensauren Kalk unter lebhaftem Aufbrausen auf. Wird die Lösung bei einer gelinden Wärme abgedampft, so erstarrt sie ganz zu schönen, nadelförmigen Säulen. Dieses Salz zieht die Feuchtigkeit nicht an; es ist in concentrirtem Alkohol schwer löslich. Auf glühenden Kohlen schmilzt es in seinem Krystallwasser und verpufft dann wie Salpeter (Braconnot).

Nitrosilber-Gelatat. — $C^2(H^3AgX)NO^2$? — Dieses Salz krystallisirt in schönen Nadeln, welche durch Einwirkung des Lichtes sich rasch zersetzen. Es detonirt nicht (Boussingault).

Nitroblei-Gelatat. — Unkrystallisirbares, gummiartiges Salz.

Nitrokupfer-Gelatat. — Dieses Salz krystallisirt in schönen, azurblauen Nadeln; erhitzt man es über 160° so detonirt es.

Die Analysen aller dieser Salze müssen wiederholt und ihre Zusammensetzung durch das Studium mehrerer Reaktionen controlirt werden.

S. 418.

Zum G. *Fulminat.*

Die F. scheinen die Nitrogattungen eines mit den Cyanüren homologen Geschlechtes zu seyn:

Normalgattung: C^2H^3N.

Fulminate: $C^2(H^2X)N$.

X ist gleich NO^2. Diese Vermuthung wird dadurch bestätigt, dass in den Fulminaten mit zwei Metallen, wie in den

Polycyanüren, nur ein einziges Metall durch die Reagentien angezeigt wird. Ferner spricht die Bildung eines (mit dem G. Cyanat homologen) schwefelhaltigen Körpers, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Silber-Fulminat, welches man im Wasser vertheilt hat, ebenfalls für meine Vermuthung.

S. 424.

Das in der ersten Familie beschriebene G. *Ueberhydrocyanat* gehört in die zweite Familie mit der Formel: $C^2H^4N^2S^4$.

S. 433.

Zum G. *Alkargen.*

Die Formel der Kakodylsäure ist nicht $C^2H^6AsO^2$, sondern $C^2H^5AsO^2$; alle Reaktionen sind hiernach umzuändern.

S. 445.

Zu dem Artikel *normal-Aceton.*

Leitet man normal-Acetondämpfe über Kali-Kalk, so bildet sich Acetat und Formiat (Gottlieb):

$$C^3H^6O + 3H^2O = C^2H^4O^2 + CH^2O^2 + 3H^2.$$

S. 449.

Das G. Anil gehört in die sechste Familie und fällt mit dem G. Chinoyl zusammen. Das Doppeltchlor-Anil ist also *Vierfachchlor-Chinoyl.*

Hofmann hat Vierfachchlor-Ch. durch Einwirkung eines Gemisches von chlorsaurem Kali und von Salzsäure auf folgende Körper erhalten: normal-Anilin, normal-, Dreifachlor-, Doppeltnitro- und Dreifachnitro-Phenat, normal-Salicylol, normal- und nitro-Salicylat; normal-, Chlor- und Doppeltchlor-Isatin, normal-Chinoyl, normal-Anthranilat; das normal-Salicin ist unter allen Körpern zur Darstellung von Vierfachchlor-Ch. am besten geeignet. Folgende Körper haben keines gegeben: normal- und Nitro-Benzoat, normal-, Nitro- und Doppeltnitro-Benzen, normal-Benzoïlol, normal-Phlorizin, normal-Phloretin, normal-Coumarat, normal-Coumarin.

S. 452.

Geschlecht Metacetonat RO^2.

Einbasisches Salz; mit den GG. Formiat, Acetat, Butyrat u. s. w. homolog.

Normal-Metacetonat. — $C^3H^6O^2$. — Unter dem Namen Metacetonsäure hat Gottlieb ein neues Produkt beschrieben, welches er durch Einwirkung von Kali auf Zucker, Stärke, Gummi und Mannit, und von Chromsäure auf Metaceton erhalten hat Dieses Produkt steht durch seine chemischen Eigenschaften zwischen der Essigsäure und der Buttersäure; es ist das homologe Glied, welches zwischen diesen beiden Säuren fehlte.

Concentrirt man eine Kalilösung bis sie beim Erkalten fest wird und vermischt sie dann mit Zucker (1 Th. Zucker für 3 Th. Kalihydrat), indem man fortfährt zu erhitzen, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas; die Reaktion nimmt nach und nach ab und die braune Färbung verschwindet gänzlich. Destillirt man das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure so liefert es ein Gemisch von Ameisensäure, von Essigsäure und von einer neuen Säure. Die Ameisensäure wird in der Wärme durch Quecksilberoxyd zersetzt; das Quecksilbersalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Flüssigkeit durch kohlensaures Natron gesättigt. Man erhält so ein Gemisch von Natrium-Acetat und M., welches man vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit im Wasser trennen kann.

Das *Natrium-Metacetonat* bleibt immer in der Mutterlauge und krystallisirt nur sehr schwierig.

Silber-Metacetonat. — $C^3(H^6Ag)O^2$. — Durch Fällen des Natrium-M. durch salpetersaures Silberoxyd erhält man einen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und sich beim Erkalten in kleinen Warzen absetzt, die unter der Loupe als abgekürzte Nadeln erscheinen. Dieses Salz wird am Lichte nur wenig schwarz, zersetzt sich aber leicht in der Wärme; es schmilzt bei einer höheren Temperatur und zersetzt sich nachher ohne Geräusch.

Behandelt man es mit Schwefelsäure so entwickelt es den eigenthümlichen Geruch der Metacetonsäure, welcher an den der Buttersäure erinnert.

Kocht man ein Gemisch von Essigsäure und von Metace-

tonsäure mit Silberoxyd, so erhält man Nadeln eines Salzes, welches zugleich Acetat und Metacetat enthält.

Gottlieb hat auch den Metacetonsäure-Aether dargestellt. Es ist eine ätherische Flüssigkeit, deren angenehmer Geruch an den der Früchte erinnert. Er hat endlich durch direkte Versuche und Analysen ausgemittelt, dass das Metaceton $C^6H^{10}O$ durch Oxydation mit einem Gemisch von Schwefelsäure und von doppeltchromsaurem Kali diese neue Säure, nebst Kohlensäure und Essigsäure leicht liefert. Kalihydrat gibt keine guten Resultate. Aceton liefert keine Metacetonsäure.

S. 458.

Die Formel des G. *Anilat* ist zu verdoppeln; dieser Körper gehört demnach in die sechste Familie als ein zweibasisches Salz.

S. 459.

Zum Artikel *normal-Glycerin*.

Es kommt im freien Zustande im Palmöl vor und kann mit kochendem Wasser daraus gewonnen werden (Pelouze und Boudet, Stenhouse).

S. 462.

Zusatz zum Artikel *Doppeltschwefelkalium-Carbovinat*.

Erhitzt man die Lösung dieses Salzes über 50°, so wird sie pomeranzengelb und färbt sich nach und nach immer mehr, so wie die Temperatur sich dem Siedpunkt nähert. Die Färbung kommt von einem Oele her, welches auf den Boden des Gefässes niedersinkt; concentrirt man die Flüssigkeit, so erstarrt sie zu einer Masse von Krystallen von Schwefelkalium-, Sulfocarbonat; folgende Gleichung beweist, dass sich zugleich normal-Alkohol, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bildet:

$$2[C^3(H^5K)(OS^2) + H^2O] = CS^2,K^2S + H^2S + 2C^2H^6O + CO^2.$$

Die Krystalle verwandeln sich an der Luft in Carbonat, Schwefelwasserstoff und in Hyposulfit.

Vermischt man das Doppeltschwefelkalium-C. mit einer Menge Wasser, welche nicht hinreicht um es in der Kälte aufzulösen, und unterwirft dann das Gemisch der Destillation, so

erhält man normal-Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Einfachschwefelkalium:

$$2[C^3(H^5K)(OS^2) + H^2O] = 2C^2H^6O + CS^2 + H^2S + CO^2 + K^2S.$$

Beim Erhitzen fängt das Doppeltschwefelkalium-C. bei 200° an zu sieden und zersetzt sich in Schwefel-Alkohol, Schwefelwasserstoff, Wasser, Kohlenoxyd, Doppeltschwefelkalium und Kohle:

$$2[C^3(H^5K)(OS^2)] = C^2H^6S + H^2S + H^2O + CO + K^2S^2 + C^3.$$

Diese Thatsachen sind durch Sacc beobachtet worden.

S. 462.

Die Formel der Pyruvate ist wahrscheinlich zu verdoppeln, da diese Salze zweibasisch sind.

S. 477.

Zu den GG. *Mellon* und *Mellonür*.

Die Existenz des Mellons ist neuerdings von Völckel (*Poggend. Ann.* Bd. LVIII. S. 135) bestritten worden, und ich selbst habe die von Liebig für die Mellonüre vorgeschlagene Formeln nicht angenommen. Diese Widersprüche haben Liebig veranlasst, seine Versuche wieder aufzunehmen; die Resultate dieser neuen Arbeit will ich hier mittheilen.

Geschlecht Mellon.

Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Schwefelcyankalium oder behandelt dieselbe durch Salpetersäure, so erhält man, wie man weiss, einen pomeranzengelben Niederschlag, welcher unter dem Namen *Schwefelcyan* bekannt ist. Die Reaktion ist leicht zu begreifen, denn:

$$CKNS + Cl = KCl + CNS.$$

Allein da das Produkt nicht krystallisirt, so ist es sehr schwer zu reinigen, so dass es bei der Analyse höchst wandelbare Produkte darbietet, daher stimmen die durch Liebig, Parnell und Völkel über diese Körper angestellten Analysen keineswegs mit einander überein. Die beiden letzteren Chemiker nehmen Wasserstoff und Sauerstoff darin an, während Liebig das Vorkommen dieser beiden Elemente als zufällig ansieht. Es ist übrigens klar, dass diese Frage nie durch direkte Analysen erledigt werden kann, weil das pomeranzenfarbene Produkt

nicht im gehörigen Zustand von Reinheit dargestellt werden kann. In ähnlichen Fällen pflegen die Chemiker die Richtigkeit ihrer Formeln durch das Studium der Metamorphosen zu prüfen, welche erlauben ein einfaches Verhältniss zwischen der ursprünglichen Substanz und den Produkten, in welche sie sich zerlegt, aufzufinden. Auf eine solche Metamorphose hat sich nun Liebig gestützt um die Zusammensetzung des Schwefelcyans festzustellen. Bei der trockenen Destillation liefert nehmlich dieser Körper Schwefelkohlenstoff, Schwefel und eine gelbe, pulverförmige Substanz, welche Liebig unter dem Namen *Mellon* bezeichnet, diese enthält allen Stickstoff des Schwefelcyans. Man hat also, nach Liebig:

$$4(CNS) = CS^2 + S^2 + C^3N^4.$$

Allein dieses Mellon ist amorph, wie der Körper, aus welchem es abgeleitet ist, und bietet dieselben Schwierigkeiten bei der Analyse dar. Völckel nimmt daher weder die Formel des Mellons C^3N^4, noch die vorhergehende Gleichung an.

Jedoch beweisen Völckels Analysen durchaus nichts; denn alle Chemiker wissen wie schwer es ist einen Körper zu reinigen und ihn zur Analyse darzustellen, wenn er nicht bestimmte Formen darbietet.

Wir wollen jedoch die Thatsachen anführen, welche Liebig den Behauptungen von Völckel entgegen setzt.

Erhitzt man das Mellon zum Glühen, so zersetzt es sich nach Liebig in ein gasförmiges Gemisch, dessen letzte Produkte eine constante Zusammensetzung darbieten; $^3/_4$ dieses Gases werden nehmlich durch Kali verschluckt. Sie enthält also 3 Vol. Cyangas und 1 Vol. Stickgas. Ferner, verbrennt man Mellon durch Kupferoxyd, nachdem man es bis auf den Punkt erhitzt hat, wo es ein solches gasförmiges Gemisch von constanter Zusammensetzung liefert, so findet man durch die qualitative Methode, das Verhältniss von 3 : 2 zwischen den Volumtheilen des Stickstoffs und der Kohlensäure.

Liebig schliesst aus den vorhergehenden Thatsachen, dass das Mellon wirklich C^3N^4 ist; seine neue Arbeit enthält keine anderen analytischen Beweise für seine Meinung,

man begreift daher leicht, dass Chemiker, welche auf die Resultate einer ungewissen Analyse mehr Werth legen als auf die Controle durch Metamorphosen, sie noch bestreiten können.

Ich gestehe, dass meiner Ansicht nach Liebig's Formel richtig ist, trotz den Verneinungen von Völckel und dem Mangel an analytischen Beweisen; wenigstens stimmt keine andere mit der Umwandlung des Schwefelcyans in Mellon; dem Einwurfe aber, dass dis Formel des Schwefelcyans selbst zweifelhaft ist, entgegnet Liebig leicht dadurch, dass das Schwefelcyanquecksilber, dessen Formel ganz festgestellt ist, sich in der Hitze ebenfalls in Mellon, Schwefelkohlenstoff und Schwefelquecksilber zerlegt, ohne dass sich ein anderes Produkt bildet:

$$4(CHgNS] = CS^2 + 2Hg^2S + C^3N^4.$$

Endlich wird Liebig's Ansicht noch durch die Umwandlung des Mellons durch geschmolzenes Kali in Ammoniak und cyansaures Kali unterstützt; denn:

$$C^3H^4 + 3(KH)O = NH^3 + 3(CKNO).$$

Um das vorhergehende zusammenzufassen kann man also sagen, dass, obschon die Zusammensetzung des Mellons nicht durch direkte Analysen festgestellt worden ist, doch die Bildung und die Metamorphosen dieses Körpers sich nur durch die Formel C^3N^4 erklären lassen.

Dieses Mellon soll nach Liebig, wie das Cyan, die Eigenschaften eines zusammengesetzten Radikals besitzen. Es soll sich direkt mit gewissen Metallen (Kalium u. s. w.) verbinden, um *Mellonüre* zu bilden, welche durch Einwirkung der Mineralsäuren Mellonwasserstoffsäure geben.

Ich muss hier vor allem erwähnen, dass Liebig vor seinen neuen Versuchen diese Theorie auf keine Analyse irgend eines Mellonürs gestützt hatte, und dass die einzige Analyse, welche er anführen konnte, die eines Bleisalzes war, welches Gmelin (1) nicht mit Mellon sondern als Nebenprodukt bei der Bereitung des Schwefelcyan-Kaliums erhalten hatte.

Dies war also die einzige Grundlage auf welche Liebig

(1) *Ann. der Pharm.* Bd. XV. S. 252.

seine Theorie gebaut hatte, welche die Chemiker auf seine Autorität hin ohne Kritik angenommen hatten.

Wir werden aber bald sehen, dass ungeachtet der Richtigkeit der Formel, welche Liebig für das Mellon aufgestellt hat, doch gegen seine Theorie sehr ernstliche Einwürfe können gemacht werden.

Geschlecht Mellonür.

In seiner neuen Abhandlung gibt Liebig zwei Verfahren an um die Mellonüre darzustellen. Das eine besteht darin, dass man Schwefelcyan-Kalium schmilzt und dann nach und nach Mellon zugibt. Es entweicht Schwefelkohlenstoff mit Schwefel gemengt und man erhält einen braunen glasartigen Stoff, welcher sich in kochendem Wasser vollkommen auflöst und beim Verdunsten Krystalle von Mellonkalium liefert.

Das andere, vortheilhaftere Verfahren besteht nach Liebig darin, dass man sich durch Fällen von 3 Th. Eisenvitriol und 2 Th. Kupfervitriol mit Schwefelcyankalium Schwefelcyankupfer darstellt, den Niederschlag zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit destillirtem Wasser wascht und endlich auf Ziegelsteinen trocknet. Um das Produkt vollkommen zu trocknen, erhitzt man es in einer Schaale bis es anfängt braun zu werden. Anderseits schmilzt man 3 Th. trockenes Schwefelcyankalium in einer gusseisernen Pfanne, welche mit einem Deckel verschlossen ist und trägt in kleinen Gaben 2 Th. Schwefelcyankupfer hinein. Es entwickelt sich Schwefelkohlenstoff, welcher sich an der Luft entzündet. Man erhitzt die Masse bis zum Glühen und sobald die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff aufgehört hat, gibt man auf jedes Pfund Schwefelcyankalium 1 $^1/_2$ Unzen frisch geglühtes kohlensaures Kali zu. Die Masse wird dann weich und entbindet viele Kohlensäure. Nach dem Erkalten vertheilt man sie in kochendem Wasser und filtrirt. Aus der concentrirten Flüssigkeit setzt sich nach Liebig eine bedeutende Menge Mellonkalium ab. Die Darstellung dieses Körpers erfordert viel Schwefelcyankalium ([1]).

(1) Ich habe die Darstellung dieses Körpers pünktlich nach der

Nach diesen beiden Verfahren zu schliessen zerlegt sich, nach Liebig, das Schwefelcyankalium in der Hitze in Mellonkalium, Schwefelkalium, Schwefel und Schwefelkohlenstoff:

$$8(CKNS) = 2(C^3N^4K) + 5K^2S + S + 2CS^2.$$

Das Schwefelcyankupfer zersetzt sich seinerseits in Schwefelkupfer, Mellon und Schwefelkohlenstoff, ohne ein Mellonür zu bilden; man begreift demnach, dass Liebig durch Zusatz von Mellon, oder von Schwefelcyankupfer zu dem erhitzten Schwefelcyankalium, die Bildung einer grösseren Menge Mellonkalium bezweckt, indem das sich bildende Schwefelkalium zersetzt wird; das kohlensaure Kali wird aus einem ähnlichen Grunde angewandt.

Diess alles kann vollkommen richtig seyn, obschon es nicht durch direkte Beweise unterstützt ist. Allein lässt Liebig bei dieser Darstellung nicht auch einen andern Körper einwirken? Löst er nicht das Produkt im Wasser auf?

Ohne an den von ihm beobachteten Thatsachen etwas zu verändern kann man also die vorhergehende Gleichung durch folgende ersetzen:

$$4[CKNS] = C^3K^2N^4S + K^2S + CS^2$$
$$C^3KN^4S + H^2O = (KH)S + C^3(KH)N^4O.$$

Nach dieser letzteren Erklärung vermuthet man also, dass das Schwefelcyankalium sich in der Hitze in Schwefelkohlenstoff, Schwefelkalium und ein schwefelhaltiges Kalisalz zerlegt, welches durch Wasser in Kalisulfhydrat und in Mellonkalium zersetzt wird.

Der ganze Unterschied zwischen Liebig's Meinung und derjenigen, die ich in meiner Abhandlung ausgesprochen habe, besteht also darin, dass nach ihm die Mellonüre, Mellon und Metall enthalten, während sie nach meiner Meinung ausserdem noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Die Bildungsart dieses Körpers kann also die Frage nicht entscheiden. Sehen wir nun ob die Analyse mehr sagt.

Liebig's Vorschrift auf mehr als ein Pfund, mehrere Male ohne Erfolg versucht. Zwei sehr bekannte Chemiker sind nicht glücklicher gewesen.

Im Falle die trockenen Mellonüre keinen Wasserstoff und keinen Sauerstoff enthalten, sollen sie bei der Analyse kein Wasser geben.

Alle neuen Analysen von Liebig haben aber Wasser gegeben; zwar hat das Silbersalz ([1]) und das Kalisalz etwas weniger gegeben als meine Formel erfordert, allein die Differenz fällt ins Bereich der Beobachtungsfehler; auf der anderen Seite hat Liebig ausgemittelt, dass die Calcium-, Baryum-, und Kupfer-Mellonüre Krystallwasser enthalten, wovon nur ein Theil beim Austrocknen weggeht, ohne dass das Salz sich zersetzt ([2]).

Ferner hat die Analyse der Mellonwasserstoffsäure Liebig ebenfalls Zahlen gegeben, welche mit seiner Theorie nicht übereinstimmen ([3]). Nichts desto weniger bleibt Liebig bei

(1) Eine Analyse des Silbersalzes hat 1,45 pCt., eine andere 2,45 pCt. Wasser gegeben, nach Liebig's Formel sollte man gar keines erhalten.

(2) Nach Liebig enthält das Mellonbaryum 6 At. Wasser, wovon nur 5 bei 130° entweichen; was wird aus dem sechsten? Das Mellon-Calcium enthält 4 At. Wasser, wovon nur 3 bei 120° entweichen; Liebig spricht nicht vom vierten. Das Mellonkupfer enthält 5 At. Wasser, wovon nur 4 bei 120° weggehen, während das Salz schwarz wird; Liebig sagt auch nichts vom fünften u. s. w.

(3) Der Versuch hat gegeben:

I. Auf 100 Th. Kohlensäure	19,62 Th. Wasser.
II. „ „ „ „	27,27 „ „
Unterschied	7,65 Th. Wasser.

Liebig sagt, dass, wenn Mellonwasserstoffsäure nach seiner Theorie $C^6H^8H^2$ ist, man auf 100 Th. Kohlensäure 21,66 Th. Wasser erhalten müsse, dass wie sie im Gegentheil, wie ich es behaupte, nach der Formel $C^6N^8H^4O^2$ zusammengesetzt ist, man 43,32 Wasser erhalten müsse, d. h. viel mehr als er gefunden hat.

Ich weiss nicht, wie Liebig seine Rechnung macht, ich finde folgende Zahlen:

Die Formel $C^6N^8H^2$ gibt bei der Verbrennung C^6O^{12} Kohlensäure und H^2O; das gibt $275 \times 6 = 1650$ Kohlensäure für 112,5 Wasser, oder 100 Th. Kohlensäure 6,82 Wasser.

Meine Formel $C^6N^8H^4Cl^2$ gibt dann die doppelte Menge Wasser, d. h. 13,64 Th. Wasser für 100 Th. Kohlensäure, und Liebig hat 19,62 und 27,27 gefunden.

seiner alten Meinung über die Zusammensetzung der Mellonüre. Möglich ist es, dass dieselbe durch Gründe unterstützt ist, welche seine Abhandlung nicht enthält; es muss aber jedem unbefangenen Beurtheiler einleuchten, dass seine Analysen sie keineswegs unterstützen.

Das Studium der Metamorphosen der Mellonüre würde meines Erachtens zu einer entscheidenden Lösung dieser Frage führen.

Normal-Mellonür (Mellonwasserstoffsäure). — Vermischt man eine kochende Lösung eines löslichen Mellonürs mit Salpetersäure oder Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit einige Augenblicke lang klar; allein sie fängt bald an sich zu trüben und liefert durch die Concentration eine teigige, vollkommen weisse Masse. Ist die Lösung verdünnt, so bewirken Mineralsäuren die Bildung von weissen Flocken.

Diesen Körper nennt Liebig Mellonwasserstoffsäure. Wir haben weiter oben gesehen, dass seine Zusammensetzung noch nicht durch die Analyse festgestellt worden ist.

Im trockenen Zustande ist die Mellonwasserstoffsäure weiss und entfärbt wie die Kreide; in kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, in kochendem löslicher; ihre Lösung röthet stark Lackmus; sie ist eine ziemlich starke Säure und löst sich leicht in kohlensaurem Kali und in Aetzkali zu Mellonkalium auf.

Mellonkalium. — Dieses, durch eine der obigen Methoden dargestellte Salz ist selten rein; gewöhnlich enthält es etwas Sulfür, welches man mit Essigsäure entfernen kann, welche das im Wasser aufgelöste Mellonür nicht angreift und den schwefelhaltigen Körper in Form von gelatinösen Flocken fällt. Ist das Mellonkalium, welches übrigens ziemlich schwer aus der Flüssigkeit krystallisirt, noch gelb gefärbt, so löst man es wieder auf und behandelt es von neuem durch Essigsäure.

Man erhält es dann in nadelförmigen, im Alkohol vollkommen unlöslichen Krystallen. Aus einem Gemisch von Alkohol und von Wasser krystallisirt es vollkommen. Die Krystalle enthalten Wasser und verwittern an der Luft.

Erhitzt man das Kalium-M. in einem verschlossenen Gefässe

über seinen Schmelzpunkt hinaus, so liefert es Stickgas, Cyangas und Cyankalium.

Natrium-Mellonür. — Krystallisirt in seideglänzenden, weissen Nadeln, welche im Alkohol unlöslich, im Wasser ziemlich leicht löslich sind; man erhält es durch Behandeln des Barytsalzes durch kohlensaures Natron.

Ammoniak-Mellonür. — Man erhält es durch Zersetzen des Barytsalzes durch kohlensaures Ammoniak; es gleicht dem Kaliumsalze und enthält wie es Krystallwasser.

Baryum-Mellonür. — Durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum erhält man einen reichlichen, weissen Niederschlag, welcher sich in einer grossen Menge kochenden Wassers auflöst. Aus der gesättigten Lösung setzt sich das Baryum-Mellonür in kurzen, durchsichtigen Nadeln ab, welche Krystallwasser enthalten.

Silber-Mellonür. — Weisser, gelatinöser Niederschlag.

Das Kupfer-M. ist ein grüner Niederschlag.

S. 507.

Zum Artikel *Ueberchlor-Aether*.

Malaguti hat über diesen Körper folgende neue Beobachtungen angestellt:

Bei ungefähr 300° zersetzt sich der Ueberchlor-Aether auf eine sehr scharfe Weise in Vierfachchlor-Acetol (Bd. II. S. 573) und in Ueberchlor-Aceten nach folgender Gleichung ([1])

$$C^4Cl^{10}O = C^2Cl^4O + C^2Cl^6.$$

Kalium wirkt mit äusserster Heftigkeit auf Ueberchlor-A., allein diese Reaktion erfolgt erst bei einer Temperatur, wo sich

(1) Aus der Thatsache, dass der Ueberchlor-Aether sich in der Hitze in $C^2Cl^4O + C^2Cl^6$ zerlegt, schliesst Malaguti, dass der Ueberchlor-A. nicht zu demselben Typus gehört wie normal-A., allein man muss bedenken, dass in einem chlorhaltigen Körper die Bedingungen des Gleichgewichtes unmöglich dieselben seyn können, besonders in Gegenwart der Hitze, wie die eines wasserstoffhaltigen Körpers; übrigens weiss man, dass beim Durchleiten des normal-A. durch eine schwach rothglühende Röhre ebenfalls normal-Acetol C^2H^4O sich bildet; es könnte sich auch C^2H^6 bilden; die Analyse der Gase ist nicht gemacht worden.

dieser Körper schon zersetzt. Chlor, Ammoniakgas, Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht auf ihn ein.

Schwefelsäure reagirt nur auf eine äusserst langsame, aber höchst merkwürdige Weise auf Ueberchlor-A.; bei 240° erfolgt eine Gasentwicklung, deren Produkte, im Wasser aufgefangen, eine Lösung von Chloressigsäure (Dreifachchlor-Acetat G.), von Schwefelsäure und von Salzsäure bilden.

Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C^4Cl^{10}O + SH^2O^4 = C^4Cl^3O^2 + 2HCl + SO^3$$
$$C^4Cl^8O^2 + 2H^2O + 2HCl + 2C^2(HCl^3)O^2.$$

Durch Einwirkung von Schwefelkalium verwandelt sich der Ueberchlor-A. in Sechsfachsilber-Aethos (Bd. II. S. 591)

$$C^4Cl^{10}O + 2K^2S = C^4Cl^6O + 4KCl + 2S.$$

Sechsfachchlorvierfachbrom-Aether (Chloroxäthosbromür, Ueberchlorbrom-Aether). — Wird Sechsfachchlor-Aethos mit Brom vermischt und dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird es fest und nimmt dieselben Krystallformen wie Ueberchlor-A. an. Die Dichte des Produktes ist 2,5 bei 18°, es schmilzt bei 96° und zersetzt sich bei 180° in Brom und Sechsfachchlor-Aethos, dieselbe Zersetzung erfolgt unter dem Einfluss der Schwefelalkalien (Malaguti):

$$C^4(Cl^6Br^4)O = Br^4 + C^4Cl^6O.$$

S. 508.

Geschlecht Butyral RO.

Aldehyd, mit den GG. Acetol, Cetin, Cerin u. s. w. homolog; Produkt der trockenen Destillation des Calcium-Butyrat's.

Normal-Butyral. — C^4H^8O. — Bei der trocknen Destillation des Calcium-Butyrats geht ausser Butyron ein farbloses dünnflüssiges Produkt über, welches bei 95° vollkommen und ohne Veränderung überdestillirt. Sein spec. Gewicht ist 0,821 bei 22°. Seine Dampfdichte ist 2,61 = 2 Vol.; im Alkohol, Holzgeist und in ätherartigen Flüssigkeiten ist es leicht löslich; es brennt mit leuchtender, blaugesäumter Flamme.

Es verschluckt rasch Sauerstoffgas und verwandelt sich in Buttersäure. Unter dem Einfluss des Platinmohrs erfolgt diese Umwandlung viel rascher.

Rauchende Schwefelsäure greift das normal-Butyral an und verwandelt es ebenfalls in Buttersäure.

Silber-Butyral. — $C^4(H^7Ag)O$. — Erwärmt man das normal-B. mit Wasser und mit Silberoxyd so wird dieses Oxyd mit grosser Leichtigkeit und ohne Gasentwicklung reducirt. Die Flüssigkeit enthält ein Silbersalz in Auflösung, welche, meiner Ansicht nach, mit Silber-Acetol homolog ist.

Chancel hat auch die Chlor-, Doppeltchlor- und Vierfachchlorgattungen des G. Butyral beschrieben.

S. 509.

Geschlecht Aethos $R-^2O$.

Die Ueberchlorgattung dieses G. bildet sich durch Einwirkung von Einfachschwefelkalium auf Ueberchlor-Aether.

Sechsfachchlor-Aethos (Chloroxäthos). — C^4Cl^6O. — Dieser durch Malaguti entdeckte Körper ist dünnflüssig und besitzt einen Geruch, welcher an die Blüthen von Spiraea ulmaria erinnert. Sein spec. Gewicht ist 1,654 bei 21°; er siedet bei 210° indem er sich etwas färbt; er kann unter Wasser aber nicht an der Luft aufbewahrt werden. Setzt man ihn in einer Atmosphäre von Chlorgas dem direkten Sonnenlichte aus, so verwandelt er sich wieder in Ueberchlor-Aether; in Gegenwart des Wassers bildet sich zu gleicher Zeit Chloressigsäure und Salzsäure.

Vermischt man ihn mit Brom und setzt ihn dem direkten Sonnenlichte aus, so verwandelt er sich in Sechsfachchlorvierfachbrom-Aether:

$$C^4Cl^6O + Cl^4 = C^4Cl^{10}O$$
$$C^4Cl^6O + Br^4 = C^4(Cl^6Br^4)O.$$

S. 512.

Zum Artikel *Calcium-Butyrat.*

Man erhält oft das Calcium-B. in perlmutterglänzenden Blättchen oder in körnigen, compakten Krusten. Nach Lerch enthält es kein Krystallwasser und schmilzt im Wasserbade nicht. Allein aus den neuen Versuchen von Chancel geht hervor, dass das Baryum-B. in der Wärme mit 1 Aeq. Wasser (10,37 pCt.) krystallisirt; dieses Salz schmilzt nicht bei 100°

wie dasjenige, welches in der Kälte mit 2 Aeq. (18,8) Wasser krystallisirt. Dieser Umstand erklärt Lerchs Behauptung.

S. 516.

Zum G. *Pyrogallat.*

In Betracht der Zersetzung des normal-P. durch die Hitze kann man die Formel dieser Säure verdoppeln; man hat dann:

$C^8H^8O^4$ normal-Pyrogallat.

$C^8(H^6Pb^2O^4 + aq.$ Doppeltblei-P. (Campbell, Stenhouse).

S. 521.

Zum Artikel *Doppeltammoniak-Succinat.*

Dieses Salz bildet sich auch durch Verwesung des normal-Asparigins (Piria).

S. 537.

Zum Artikel *normal-Malat.*

Die Aepfelsäure kommt auch, nebst Phosphorsäure und Salzsäure, in den Kartoffelknollen vor (Illisch).

S. 554.

Natriumkalium-Parathartrat. — $C^4(H^4KNa)O^6 + 4$ aq. — Dieses Salz ist durch Mitscherlich und Fresenius dargestellt worden.

S. 557.

Geschlecht Sinapol $R-^3NO$.

Die Schwefelgattung dieses G., das Senföl, ist das Gährungsprodukt eines krystallisirbaren, in den Körnern des schwarzen Pfeffers enthaltenen Körpers, unter dem Einfluss des Wassers und eines eigenthümlichen eiweissartigen Stoffes.

Der schwarze und der weisse Pfeffer enthalten nicht dasselbe krystallinische Produkt, wie man ehemals geglaubt hat. Aus den Versuchen von Bussy, Boutron, Fremy und E. Simon geht nämlich hervor, dass der schwarze Pfeffer, welcher durch Befeuchten mit Wasser allein das flüchtige Oel liefert, ein schwefelhaltiges Salz, das myronsaure Kali ([1]) ent-

(1) Man erhält das myronsaure Kali auf folgende Weise: man pulvert den schwarzen Pfeffer, trocknet ihn auf 100° und presst ihn aus, um das fette Oel daraus abzuscheiden. Dann zieht man ihn in der Wärme durch Alkohol aus um das Myrosin zu coaguliren und unwirksam zu machen, man presst den Rückstand von neuem aus und

hält, welches sich durch Einwirkung eines eiweissartigen Stoffes, des *Myrosins* in Gegenwart des Wassers, in Senföl zerlegt. Der weisse Senf enthält wohl auch denselben stickstoffhaltigen Körper, allein anstatt Myronat enthält er einen andern krystallisirbaren Körper, das *Sulfosinapisin* (1), welches sich behandelt ihn durch kaltes oder lauwarmes Wasser. Nach dem Verdunsten hinterlässt die wässrige Lösung ein Extrakt, welches man mit schwachem Alkohol vermischt um einige schleimige Theile zu trennen. Zuletzt dampft man zum Krystallisiren ab.

Das myronsaure Kali krystallisirt leicht in durchsichtigen, manchmal ziemlich dicken Krystallen; es ist an der Luft unveränderlich, in absolutem Alkohol unlöslich und im Wasser leicht löslich.

Durch Behandeln mit Weinsäure liefert es die Myronsäure, deren wässrige Lösung beim Concentriren eine sirupdicke, bittere, saure, unkrystallisirbare und farblose Substanz liefert. Sie zersetzt sich bei anhaltendem Kochen unter Entbindung von Schwefelwasserstoff.

Die Kalium-, Ammoniak- und Baryum-M. krystallisiren ebenfalls. Die Lösung von myronsaurem Kali wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd, salpetersauren Baryt, Bleizucker, Sublimat u. s. w. gefällt (Bussy).

Man kennt die Zusammensetzung der Myronate noch nicht.

Was das Myrosin, den stickstoffhaltigen Körper, welcher die Zerlegung der Myronate in flüchtiges Oel bewirkt, betrifft, so erhält man es auf folgende Weise aus weissem Senf: man behandelt denselben durch kochendes Wasser, filtrirt das Extrakt und dampft es bei einer Temperatur ab, welcher 40° nicht übersteigt. Sobald das Produkt die Sirupconsistenz erlangt hat, vermischt man es vorsichtig mit Alkohol, welcher das Myrosin ausfällt. In diesem Zustande löst es sich im Wasser wieder vollkommen auf.

Die wässrige Lösung des Myrosins schäumt wie Seifenwasser; sie gerinnt durch Einwirkung der Hitze, des Alkohols und der Säuren und wirkt in diesem Zustande nicht auf die Myronate.

Eiweiss und Emulsin aus bittern Mandeln bewirken die Gährung der Myronate nicht (Bussy).

(1) Diesen Körper, welchen Berzelius *Sinapin* genannt hat, erhält man aus weissem Senf durch direktes Behandeln mit Alkohol. Es ist ebenfalls ein schwefelhaltiges Princip, welches das Myrosin in Gegenwart des Wassers in eine scharfe Substanz verwandelt. Dieser Gegenstand ist übrigens kaum untersucht worden; das Nähere hierüber findet man im VII. Th. des Berzelius'schen Lehrbuchs S. 590. Bussy und Robiquet, Fremy und Boutron und Simon in *Comptes-rendus* t. IX. p. 815, t. X. p. 5 und in *Journal de Pharm.* t. XI. p. 699.

nicht in ätherisches Oel zerlegen lässt. Da diese Substanzen noch nicht analysirt worden sind, so kann man die Aequation, nach welcher sich die Bildung des ätherischen Oels erklären lässt, nicht aufstellen; so viel ist gewiss, dass dieses in dem schwarzen Senf nicht fertig gebildet ist und nur durch gleichzeitige Einwirkung des Wassers und des Myrosins entsteht. Letzteres scheint als Ferment zu wirken, wie das Emulsin bei der Zersetzung des Amygdalins der bittern Mandeln.

Schwefel-Sinapol (Senföl, Löffelkrautöl, Meerrettigöl). — C^4H^5NS (Löwig, Will). — Um diesen Körper darzustellen pulvert man den schwarzen Pfeffer und presst das fette Oel aus. Der Rückstand wird dann mit Wasser befeuchtet, und nach mehrstündigem Contakt mit Wasser destillirt. Nach scharfem Austrocknen und durch Einwirkung von Alkohol oder von Säuren entwickelt das Senföl kein ätherisches Oel mehr, weil das Myrosin nicht mehr wirkt.

Die Blätter des Löffelkrautes liefern denselben Körper durch Destillation mit Wasser. Das Myrosin, welches sie enthalten, verliert beim Austrocknen seine Wirksamkeit ebenfalls. Sie liefern aber wieder von neuem das ätherische Oel, wenn man sie nach dem Trocknen mit einem Gemisch von Wasser und von weissem Senf destillirt (Simon).

Das flüchtige Oel, welches man bei der Destillation des Meerrettigs mit Wasser erhält, bietet ebenfalls alle Eigenschaften des Senföls dar. Der Meerrettig enthält dieses Oel fertig gebildet; denn zerbröckelt oder zerreibt man ihn, so beobachtet man alsobald den eigenthümlichen Geruch des Oels. Uebrigens enthält der Meerrettig viel Wasser und kein fettes Oel, so dass, wenn sich in dieser Wurzel ein dem myronsauren Kali ähnlicher Körper bilden würde, dieser Körper sich augenblicklich in flüchtiges Oel umwandeln könnte (Hubatka).

Das Schwefel-S. (1) ist farblos oder gelblich, von sehr

(1) Robiquet und Bussy geben folgende Thatsachen über Senföl an: unterwirft man es mehrere Stunden lang einer Temperatur von 100° so verflüchtigt sich eine kleine Menge eines sehr flüssigen, farblosen Produktes, von schwachem, beinahe ätherartigem

starkem, Auge und Nase angreifendem Geruch; sein spec. Gewicht ist 1,015 bis 20°; seine Dampfdichte 3,4. Es siedet bei 143° (Dumas und Pelouze).

Es löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether und wird durch Wasser aus diesen Lösungen geschieden. In der Wärme löst es eine grosse Menge Schwefel auf, welcher beim Erkalten daraus krystallisirt; es löst ebenfalls viel Phosphor auf. Bei gelindem Erwärmen mit Kalium entbindet es ein Gas, und das Schwefel-S. verwandelt sich in Knoblauchöl; der Rückstand enthält Sulfocyanür (Gerhardt).

Durch langes Schütteln in einem verschlossenen Gefässe mit Kalilauge löst sich das Schwefel-S. beinahe gänzlich auf und die Lösung behält nur einen schwachen Geruch, aber sie färbt sich mehr oder weniger dunkelbraun. Sättigt man nach einigen Tagen diese alkalische Flüssigkeit durch Weinsäure, so bildet sich darin ein Niederschlag von kleinen weissen Krystallen, welche kein Weinsteinsalz sind (Robiquet und Bussy). Erwärmt man das Schwefel-S. (1) mit grobgepulvertem Kali, so erfolgt eine starke Entwicklung von Wasserstoffgas und das Kali bildet eine im Wasser lösliche Verbindung, woraus starke Säuren eine ölartige, im Alkohol lösliche Säure fällen (Boutron und Fremy). Lässt man das normal-S. mehrere Wochen lang mit Kali stehen, so setzt es eine krystallinische, im Wasser unlösliche, im Alkohol leicht lösliche Masse ab (Aschoff).

Das Schwefel-S. verschluckt rasch Ammoniakgas unter

Geruch, welcher sich nicht mit Wasser vermischt, aber doch demselben den gewissen Aetherarten eigenthümlichen süssen Geschmack ertheilt. Der Rückstand dieser Operation, d. h. beinahe die ganze Menge des flüchtigen Oeles liefert durch Destillation mit Wasser Produkte, deren spec. Gewicht immer beträchtlicher wird; die ersten sind leichter, die letzten schwerer als Wasser. Rectificirt man das Senföl über freiem Feuer, so fängt es bei 110° an zu sieden: der Siedpunkt steigt dann bis 155°, wo er stehen bleibt. Das zwischen 90° und 130° gesammelte Oel besass ein spec. Gewicht von 0,986; das bei 155° übergehende wog 1,018.

Nach diesem sollte es scheinen, dass das Senföl eine kleine Menge eines zweiten ölartigen Körpers enthält.

(1) Man sehe auch §. 149 Bd. I.

Bildung von Schwefel-Thiosinamin (S. 464); eine wässrige Auflösung von Ammoniak bildet dieselbe Verbindung:

$$C^4H^5NS + NH^3 = C^4H^8N^2S.$$

Gewässertes Bleioxyd und Quecksilberoxyd zerlegen das Schwefel-S. (159) in Schwefelkohlenstoff und in normal-Sinapolin (438):

$$2(C^4H^5NS) + H^2O = C^7H^{12}N^2O + CS^2.$$

Das mit Schwefel-S. gesättigte Wasser röthet Lackmus nicht; es fällt Quecksilbersalze weiss und salpetersaures Silberoxyd braun (Aschoff).

Behandelt man das Schwefel-S. durch mässig verdünnte Salpetersäure, so erfolgt eine sehr heftige Reaktion. Das Oel wird dick und grün und verwandelt sich in einen harzartigen Stoff (*Nitrosinapylharz*); die Mutterlauge enthält Oxalsäure und eine andere Säure (*Nitrosinapylsäure*), welche die Consistenz des Wachses darbietet und im Alkohol und im Aether unlöslich ist (Löwig und Weidmann).

Leitet man einen Strom von Chlorgas vorsichtig in Schwefel-S., so fallen seideglänzende Krystalle eines sublimirbaren Körpers nieder, der sich im Alkohol löst und im Wasser und im Aether unlöslich ist; Kalihydrat verwandelt sie in eine harzartige Masse; sie zersetzen sich an der Luft indem sie sich färben. Ein Ueberschuss von Chlorgas macht das Senföl dick und zerstört die Krystalle (Boutron und Fremy).

S. 563.

Geschlecht Sinamin $R^{-2}N^2$.

Alkaloïd; Produkt der Entschwefelung des Schwefel-Thiosinamins:

$$C^4H^8N^2S = H^2S + C^4H^6N^2.$$

Normal-Sinamin. — $C^4H^6N^2$. — Zerreibt man Schwefel-Thiosinamin mit Blei- oder Quecksilberoxyd so entschwefelt es sich vollkommen.

Diese Reaktion ist mit vieler Sorgfalt durch Will untersucht worden. Nach diesem Chemiker verfährt man auf folgende Weise: Man zerreibt festes Thiosinamin mit frischgefälltem und wohlausgewaschenem Bleioxydhydrat und erwärmt die

Masse auf dem Wasserbade, bis eine kleine Probe davon nach dem Filtriren nicht mehr mit einem Gemisch von Kali und Bleioxyd schwarz wird. Sobald die Zersetzung aufgehört hat zieht man die Masse zuerst durch Wasser und dann durch Alkohol aus. Das auf dem Wasserbade abgedampfte Extrakt liefert nach mehreren Monaten harte, glänzende Krystalle von normal-S. Sie enthalten 9,5 pCt. Krystallwasser, welches bei 100° weggeht, während zugleich die Substanz schmilzt.

Nach vollständigem Austrocknen ist dieses Alkaloïd fest und krystallinisch, zieht aber die Feuchtigkeit der Luft rasch an und zerfliesst.

Das normal-S. reagirt übrigens alkalisch; es ist geruchlos und von höchst bitterm Geschmack; es fällt die Kupferoxyd- und die Eisenoxydsalze so wie auch salpetersaures Bleioxyd und salpetersaures Kupferoxyd. Es treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Erwärmt man es bei 160° so fängt es an sich zu zersetzen und entbindet Ammoniak bis gegen 200°. Es scheint sich dann ein neues Alkaloïd zu bilden, welches die Bleisalze roth fällt (Will).

Chlorquecksilber-Sinamin. — $C^4H^6N^2,2HgCl$. — Die Lösung des normal-S. wird durch mehrere Metalllösungen gefällt, allein die Niederschläge zersetzen sich leicht; die durch Sublimat gebildete Verbindung scheint die angegebene Zusammensetzung zu besitzen (Will).

Geschlecht Thiosinamin RN^2S.

Alkaloïd. Die Schwefelgattung bildet sich durch direkte Verbindung des Schwefel-Sinapols mit Ammoniak:

$$C^4H^5NS + NH^3 = C^4H^8N^2S.$$

Schwefel-Thiosinamin (Verbindung des Senföls mit Ammoniak, Thiosinamin). — $C^4H^8N^2S$. — Um diesen Körper darzustellen digerirt man in einer Flasche Senföl oder Meerrettigöl mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak. Nach einigen Tagen ist das Oel vollkommen verschwunden und an seiner Stelle findet man eine schöne Masse von Schwefel-T. Die Krystalle werden im Wasser aufgelöst, die Lösung mit

Thierkohle behandelt und wieder abgedampft (Dumas und Pelouze).

Sie sind glänzend weiss, geruchlos, schmelzen bei 70° und besitzen einen bittern Geschmack; ihre Form ist die einer Säule mit rhombischer Basis. Sie lösen sich im Wasser, Alkohol und Aether auf; ihre Lösung ist neutral.

Erwärmt man sie auf 200° so liefern sie einen alkalischen Dampf, welcher sich zu einem ölartigen Stoff condensirt, und es bleibt ein Rückstand von Kohle.

Kalilösung greift sie nur langsam an und bildet Sulfür, Schwefelcyanat und Ammoniak.

Destillirt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man nach Simon eine Säure, welche mit Eisenoydsalzen die Reaktionen des Schwefel-Cyanats liefert (212).

Die wässrige und concentrirte Lösung des Schwefel-T. verhält sich mit Metalllösungen wie die der andern Alkaloïde; sie fällt Quecksilberoxydsalze weiss, Quecksilberoxydulsalze grau, Goldchlorid braungelb, salpetersaures Silberoxyd weiss (Aschoff).

Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure liefert sie keine krystallisirbare Verbindungen (Will).

Zerreibt man es mit frisch gefälltem Quecksilber oder Bleioxyd so zerlegt es sich in normal-Sinamin und Schwefelwasserstoff;

$$C^4H^8N^2S = H^2S + C^4H^6N^2.$$

Schwefelnitrosilber-Thiosinamin. — $C^4H^8N^2S,NAgO^3$ (Löwig und Weidmann). — Eine concentrirte Lösung von Schwefel-T. gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in einem Ueberschuss dieses Salzes oder des Schwefel-T. auflöslichen Niederschlag (Aschoff).

Schwefelchlorplatin-Thiosinamin. — $C^4H^8N^2S,HCl,PtCl^2$. — Weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich bildet, wenn man eine mit salzsaurem Gas gesättigte Lösung von Schwefel-T. in der Kälte durch Platinchlorid fällt (Will).

Schwefelchlorquecksilber-Thiosinamin. — $C^4H^8N^2S, 4HgCl$. — Man erhält es durch blosses Vermischen von Queck-

silberchlorid mit einer Lösung von Schwefel-T. in Salzsäure (Will).

S. 564.

Zum Artikel *normal-Asparagin.*

Aus den Versuchen von Piria geht hervor, dass sich dieser Körper in grosser Menge in den Wicken während der Entwicklung dieser Pflanze am Lichte oder im Finstern bildet, und zur Blüthenzeit wieder verschwindet. Man lässt die Wicken ungefähr zwei Schuh hoch wachsen, schneidet sie dann ab, drückt den Saft aus und verdunstet ihn. Aus der concentrirten Flüssigkeit setzt sich eine reichliche Menge Krystalle ab, welche man durch Thierkohle entfärbt.

Das normal-A. zersetzt sich in seiner wässrigen Lösung mit grosser Leichtigkeit, wenn es nicht vollkommen rein ist. Nach einigen Tagen entsteht in der Flüssigkeit eine Art Gährung, welche den grössten Theil der Substanz zerstört; die Oberfläche der Flüssigkeit überzieht sich mit Schimmel und die Flüssigkeit nimmt den unausstehlichen Geruch der in Fäulniss übergegangenen Stoffe an. An der Stelle des A. findet man dann Doppeltammoniak-Succinat. Dieselbe Umwandlung erfolgt, wenn man eine Lösung von reinem Asparagin mit etwas Wickensaft vermischt (Piria).

S. 567.

Das G. *Aloxantin* gehört in die achte Familie $= C^8H^{10}N^4O^{10}$.

S. 576.

Das G. *Murexid* gehört in die achte Familie $= C^8H^8N^8O^4$.

ZWEITER BAND.

S. 3.

Zu dem G. *Valeren.*

Chlor-Valeren (Chlorwasserstoff-Amyläther). — Die Dampfdichte dieses Körpers ist 3,77—3,84. Erwärmt man ihn unter einem gewissen Druck mit weingeistigem Kali so verwandelt er sich in normal-Amyläther (Balard):

$$2C^5(H^{11}Cl) + (KH)O = C^{10}H^{22}O + KCl + HCl.$$

S. 6.

Zu dem G. *Amylol.*

Schwefel-Amylol. — Seine Dampfdichte ist gleich 3,83 gefunden worden. Es zersetzt sich an der Luft.

S. 12.

Geschlecht Lacton R—^{2}O^2.

Das normal-Lactat scheidet in der Hitze Wasser und Kohlensäure aus:

$$C^6H^{12}O^6 = 2H^2O + CO^2 + C^5H^8O^2.$$

Normal-Lacton. — $C^5H^8O^2$. — Um es zu erhalten erhitzt man die Destillationsprodukte der Milchsäure bei mässiger Wärme. Sobald die Temperatur ungefähr 130° erreicht hat, unterbricht man die Destillation und wascht die übergegangene Flüssigkeit mit kleinen Mengen Wasser. Ein Theil löst sich in diesem Wasser, ein anderer schwimmt auf der Oberfläche; man nimmt ihn weg und trocknet ihn über Chlorcalcium; durch eine neue Destillation erhält man ihn vollkommen rein.

Dieser Körper stellt eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, dessen Farbe nach und nach an der Luft dunkler wird; er besitzt einen heissen und brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Er siedet bei 92° und brennt mit blauer Flamme (Pelouze).

S. 33.

Geschlecht Seminaphtam R—^{5}N.

Alkaloïd, gebildet durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf Doppeltnitro-Naphtalen.

Normal-Seminaphtam (Seminaphtalidam). — C^5H^5N. — Man löst Doppeltnitro-Naphtalen in ammoniakhaltigem Alkohol auf und sättigt durch Schwefelwasserstoffgas; die Flüssigkeit wird destillirt so lange sich Schwefel absetzt, dann mit Wasser vermischt, getrocknet und rasch filtrirt. Beim Erkalten setzen sich eine Menge langer, dünner, glänzender, kupferrother Nadeln ab.

Das normal-S. löst sich schwer in kaltem Wasser auf; in

Alkohol und in Aether löst es sich leicht. Seine wässrige Lösung ist schwach gelb gefärbt.

Es schmilzt bei 160° und sublimirt sich etwas; über 200° destillirt ein Theil davon, während ein anderer Theil sich zersetzt.

Bringt man es im trockenen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so liefert es eine dunkelviolette Flüssigkeit, welche Monate lang unverändert bleibt. Durch Zusatz von Wasser bildet sich eine Masse von röthlichen Krystallen. Alle gewässerte Säuren lösen übrigens das S. auf indem sie es entfärben (Zinin).

Halbschwefel-Seminaphtam. — $(C^5H^5N)^2,SH^2O^4$. — Weisses, mattes Pulver, welches sich im Wasser und im Alkohol in der Kälte kaum löst; aus der heissen Lösung setzen sich beim Erkalten braune Blättchen ab. Man sieht also, dass das Salz sich beim Auflösen zersetzt.

Chlorwasserstoff-Seminaphtam. — C^5H^5N,HCl. — Silberglänzende, weisse Blättchen, welche im Wasser und im Alkohol schwer löslich sind; im feuchten Zustande zersetzt sich diese Verbindung leicht; sie sublimirt sich nicht und zersetzt sich in der Hitze.

Chlorquecksilber-Seminaphtam. — Das Chlorwasserstoff-S. liefert mit Quecksilberchlorid eine sehr lösliche, krystallisirbare Verbindung, welche in silberglänzenden, manchmal ziemlich ansehnlichen Blättchen krystallisirt.

Oxal-Seminaphtam. — Weisses, krystallisirtes, im Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliches Pulver; beim Auflösen zersetzt sich das Salz; trocken erhält es sich besser (Zinin).

S. 33.

Zum Artikel *normal-Xanthoxyd.*

Unger hat diesen Körper im Guano gefunden. Man gewinnt ihn auf folgende Weise: Guano wird durch Salzsäure ausgezogen und die Lösung durch ein Alkali gefällt. Ein Theil des Niederschlages löst sich in Aetzkali auf; aus dieser Lösung trennt man das Xanthoxyd durch einen Strom von kohlensaurem Gas oder durch Zusatz von Kochsalz. In letzterem Falle

trennt sich das Xanthoxyd so wie das Ammoniak verdunstet. Der pulverförmige und gelbe Körper, welchen man so erhält, besitzt alle Eigenschaften, welche Liebig und Wöhler dem Xanthoxyd zuschreiben, mit dem Unterschiede jedoch, dass er in Salzsäure löslicher ist.

Unger hat auch beobachtet, dass das Xanthoxyd mit Salzsäure und andern Säuren krystallisirbare Verbindungen bildet.

S. 38.

Doppeltbrom-Mesitylen. — $C^6(H^6Br^2)$. — Giesst man Brom tropfenweise zu normal-M. so entbindet sich unter Wärmeentwicklung viel Bromwasserstoffsäure und die Masse wird nach und nach fest. Man reinigt das Produkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol (Cahours).

S. 40.

Zum Artikel *normal-Pteleol.*

Um das Metaceton darzustellen empfiehlt Gottlieb ein Gemenge von 1 Th. Zucker mit 3 Th. Kalk zu destilliren.

Destillirt man das Metaceton mit einem Gemisch von Schwefelsäure und von doppeltchromsaurem Kali, so liefert es Metacetonsäure $C^3H^6O^2$, Essigsäure und Kohlensäure:

$$C^6H^{10}O + O^5 = C^3H^6O^2 + C^2H^4O^2 + C^2.$$

Geschlecht Allyl $R-^2O$.

Mit den GG. Pteleol und Valerol isomer.

Destillirt man Knoblauch mit Wasser so geht ein schweres, braunes, stark riechendes Oel über, welches grösstentheils aus einem schwefelhaltigen Produkt, dem Schwefel-Allyl, besteht, welches den Ausgangspunkt einer Reihe von neuen Verbindungen ausmacht, welche kürzlich von Wertheim (1) beschrieben worden sind. Das rohe Oel enthält ausserdem noch eine kleine Menge eines andern schwefelhaltigen Produktes und ein sauerstoffhaltiges Oel (Allyl-Oxyd). 50 Kilogr. Knoblauch liefern 100 bis 120 Gr. rohes Oel.

Schwefel-Allyl. — $C^6H^{10}S$? — Um diese Verbindung darzustellen rectificirt man das rohe Oel in einem Bade von Kochsalz und destillirt das Produkt mehrere Male über Kalium,

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. LI. S. 289.

bis es nicht mehr angegriffen wird. Der Rückstand enthält viel Schwefelkalium und es entbindet sich ein entzündbares Gas. Das so erhaltene Schwefel-Allyl besitzt grösstentheils die Eigenschaften des rohen Knoblauchöles.

Es ist eine vollkommen farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche im Wasser untersinkt. Es löst sich kaum im Wasser auf; sehr leicht in Alkohol und in Aether.

Rauchende Salpetersäure greift es mit Heftigkeit an und bildet Oxalsäure. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung setzen sich gelbliche Flocken ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe auf; Wasser scheint das unveränderte Oel wieder daraus zu scheiden.

Die meisten Metalllösungen sind ohne Wirkung auf das Schwefel-Allyl. Platinchlorid fällt es gelb, Quecksilberchlorid weiss, salpetersaures Silberoxyd schwarz.

Vermischt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Knoblauchöl, so entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag von Schwefelsilber, und es bildet sich ein krystallinischer Körper, und die Flüssigkeit wird sehr sauer. Lässt man das Gemisch 24 Stunden lang stehen, kocht es dann und filtrirt die noch kochende Flüssigkeit, so setzt sie beim Erkalten platte, sehr glänzende, oft strahlenförmig gruppirte Säulen ab. Diese Verbindung ist in der Kälte, in Alkohol und in Aether schwer löslich und löst sich hingegen leicht im Wasser.

Sie enthält nach den Analysen von W e r t h e i m: [$C^6H^{10}O + 2NAgO^3$]. Diese Silberverbindung wird beim Erwärmen bei 100° schwarz. Bei einer höheren Temperatur verbrennt sie unter schwacher Verpuffung und Zurücklassung von metallischem Silber. Salzsäure fällt alles Silber als Chlorür, während die obenaufschwimmende Flüssigkeit einen eigenthümlichen Geruch annimmt.

Schwefelwasserstoff fällt Schwefelsilber daraus.

Behandelt man die Silberverbindung mit Ammoniak, so scheiden sich ölartige Tropfen daraus ab, welche W e r t h e i m als *Allyloxyd* $C^6H^{10}O$ betrachtet, aber noch nicht analysirt

hat; er hat ebenfalls ausgemittelt, dass dieses Oel beim Contakt mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fest wird und Krystalle des eben beschriebenen Salzes liefert.

Chlorquecksilber-Allyl. — Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen von Knoblauchöl und von Quecksilberchlorid, so bildet sich augenblicklich ein reichlicher weisser Niederschlag, der im Alkohol und im Wasser schwer löslich ist. Dieses Produkt wird am Lichte schwarz und noch schneller unter dem Einfluss der Wärme; behandelt man es durch Kali, so wird gelbes Quecksilberoxyd ausgeschieden.

Chlorplatin-Allyl. — Der im Schwefel-Allyl durch Doppeltchlor-Platin gebildete Niederschlag ist gelb, amorph und im Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich. Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Alkalien verändern ihn nicht; allein Schwefelammonium macht ihn braun und entzieht ihm alles Chlor, welches in Form von Salmiak in Auflösung bleibt.

Der braune Stoff, in welchen sich der vorhergehende Körper durch Einwirkung von Schwefelammonium umwandelt, enthält $C^6H^{10}S,2PtS$.

Ich habe beobachtet, dass das Senföl sich durch Einwirkung von Kalium in Knoblauchöl umwandelt ([1]). Es bildet sich zu gleicher Zeit Sulfocyanür. Diese Metamorphose macht die von Wertheim vorgeschlagenen Formeln etwas zweifelhaft; übrigens lässt die Eigenschaft, welche das Knoblauchöl besitzt, sich mit Chlorüren zu verbinden, vermuthen, dass es Stickstoff enthält wie die Alkaloïde.

S. 53.

Zum Artikel *Butyralkohol.*

Es scheint, dass man diesen Aether häufig als aromatisirende Substanz bei der Fabrikation des Rhums anwendet. Man kann ihn direkt durch Verseifung der Butter mit concentrirter Kalilauge erhalten. Man löst die Seife in einer möglichst geringen Menge heissen und absoluten Alkohols auf und behandelt die Lösung durch ein Gemisch von Alkohol und von Schwefelsäure, bis sie eine starke saure Reaktion erhalten hat;

(1) *Comptes-rendus des travaux chimiques. Février* 1845.

dann destillirt man das Gemisch bis das übergehende Produkt nicht mehr den eigenthümlichen Geruch des Buttersäureäthers besitzt (Will). Dieses Produkt ist natürlich nicht vollkommen rein.

Geschlecht Pyroterebat $R-^2O^2$.

Einbasisches Salz? Produkt der trockenen Destillation der Terebinsäure (425).

Normal-Pyroterebat. — $C^6H^{10}O^2$. — Die durch Rabourdin unter dem Namen ***Pyroterebinsäure*** beschriebene Flüssigkeit wird durch eine oder zwei Destillationen vollkommen rein erhalten. Sie ist farblos, ölartig, stark lichtbrechend und besitzt einen Geruch, welcher an den der Buttersäure erinnert; ihr Geschmack ist brennend, etwas ätherisch; auf der Zunge bildet sie einen weissen Fleck; bei — 20° ist sie noch flüssig und siedet über 200°. Ihr spec. Gewicht ist 1,01. Sie ist an der Luft unveränderlich. Ihre Löslichkeit im Wasser ist nicht sehr bedeutend; allein Alkohol und Aether lösen sie leicht auf. Sie bildet Salze, welche nicht krystallisiren. In concentrirten Blei- und Silberlösungen bilden die alkalischen Salze einen weissen Niederschlag. (*Journal de Pharm. et de Chim.* 3ième série, Sept. 1844).

Nach ihrer Zusammensetzung wäre diese Säure eine homologe Verbindung der Acrylsäure (3te Fam.) und der Oelsäure (18te Fam.). Um diess festzustellen müsste man untersuchen, ob sie sich durch Einwirkung von gewässerten Alkalien in Acetat und in Butyrat zerlegen würde, denn:

$$C^6H^{10}O^2 + 2H^2O = C^2H^4O^2 + C^4H^8O^2 + H^2.$$

S. 53.

Zum Artikel *Pyrochinol.*

Wöhler trennt die Produkte der trockenen Destillation der Chinasäure auf folgende Weise: man löst dieselben in einer kleinen Menge heissen Wassers auf und filtrirt die Lösung von der abgeschiedenen theerartigen Masse ab. Aus der erkalteten Flüssigkeit setzen sich Krystalle von ***Benzoësäure*** ab; die filtrirte Mutterlauge wird dann der Destillation unterworfen so lange noch ein ölartiges Produkt übergeht; das condensirte Oel

wird mit Kali vermischt, welches es beinahe vollständig auflöst und das Gemisch destillirt, so lange das übergehende Wasser noch durch *Benzen* getrübt wird. Die Kalilösung ist dann braun; man sättigt sie durch verdünnte Schwefelsäure und destillirt sie; auf diese Art geht *Phenat* und *Salicylol* über. Die braune Flüssigkeit, woraus diese ölartigen Substanzen geschieden worden sind, liefert bei der Concentration neue Mengen Benzoësäure und *Pyrochinol.* Wöhler nennt diesen Körper *farbloses Hydrochinon.*

S. 55.

Zusatz zu dem G. *Chinoyl.*

Ich habe in der dritten Familie Erdmanns Chloranil und die Chloranilsäure beschrieben; aus neueren Versuchen geht aber hervor, dass diese Körper in die sechste Familie gehören; das G. Anil fällt nämlich mit dem G. Chinoyl zusammen, und das Geschlecht Anilat wird hiedurch zweibasisch.

Vierfachchlor-Chinoyl. — $C^6Cl^4O^2$. — Es ist Erdmanns Chloranyl oder unser Doppeltchlor-Anil.

Hofmann hat das Vierfachchlor-Ch. direkt mit Woskresensky's Dreifachchlor-Ch. erhalten.

Durch Behandeln des Vierfachchlor-Ch. durch Alkohol und Ammoniak erhält Laurent Doppeltchlor-Anilamid (Chloranilamid).

$$C^6Cl^4O^2 + 2NH^3 = C^6(H^4Cl^2)N^2O^2 + 2HCl.$$

Geschlecht Elaldehyd RO^3.

Polymere Verbindung des normal-Acetols, gebildet durch die Vereinigung mehrerer Theilchen dieses Körpers.

Normal-Elaldehyd. — $C^6H^{12}O^3$. — Normal-Acetol (233) verwandelt sich oft unter unbekannten Umständen in lange, durchsichtige Nadeln, welche bei $+ 2^0$ schmelzen und bei 94^0 sieden.

Diese polymere Verbindung wird beim Erhitzen mit Kali nicht braun, wirkt nicht auf Silbersalze und verbindet sich nicht mit Ammoniak. Ihre Dampfdichte ist gleich $4{,}457 = 2$ Vol. gefunden worden (Fehling).

S. 60.

Zum Artikel *normal-Lactid.*

Dieser Körper verschluckt Ammoniakgas begierig und bildet normal-Lactamid:

$$C^6H^8O^4 + 2NH^3 = C^6H^{14}N^2O^4$$

Das normal-Lactamid entspricht dem Doppeltammoniak-Lactat weniger $2H^2O$.

Geschlecht Lactacid $R-^2O^5$.

Anhydrid.

Normal-Lactacid. — $C^6H^{10}O^5$. — Bei ungefähr 130° scheidet das normal-Lactat H^2O aus und verwandelt sich in normal-Lactacid:

$$C^6H^{12}O^6 = H^2O + C^6H^{10}O^5.$$

Letzterer Körper widersteht der Einwirkung der Hitze bis gegen 250°, dann aber entbinden sich Gase und man erhält normal-Lactid.

$$C^6H^{10}O^5 = H^2O + C^6H^8O^4 \text{ (Pelouze).}$$

Das normal-Lactacid verschluckt $2NH^3$ unter Bildung von Ammoniak-Lactamat.

$$C^6H^{10}O^5 + 2NH^3 = C^6H^{13}NO^5,NH^3.$$

Als eine zweibasische Säure muss das normal-Lactat zwei Ammoniaksalze bilden:

$$C^6H^{12}O^6,2NH^3 \text{ und } C^6H^{12}O^6,NH^3.$$

Diesen Ammoniaksalzen entsprechen zwei Amide, welche Pelouze mit den beiden Anhydriden der Milchsäure erhalten hat.

S. 61.

Ammoniak-Comenat. — $C^6H^4O^5,NH^3$ + aq. — Vermischt man eine heisse Lösung von normal-Comenat mit einem schwachen Ueberschuss von Ammoniak, so wird die Flüssigkeit schwach gelb. Nach dem Verdunsten im luftleeren Raume liefert sie eine Masse von kleinen undeutlichen Säulen, welche bei 100° 9 pCt. Krystallwasser verlieren (Stenhouse).

Doppeltblei-Comenat. — $C^6(H^2Pb^2)O^5$. — Neutrales, essigsaures Bleioxyd bildet in einer Lösung von normal-C. einen weissen, körnigen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss von Comensäure auflöst; der durch essigsaures Blei-

oxyd und Ammoniak-C. erhaltene Niederschlag bietet dieselbe Zusammensetzung dar (Stenhouse).

Doppeltkupfer-Comenat. — $C^6(H^2Cu^2)O^5 + aq.$ — Vermischt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer heissen Lösung von normal-C. so geht die blaue Farbe der Flüssigkeit ins dunkelgrüne über und nach einigen Augenblicken fällt ein krystallinischer Niederschlag von der Farbe des schweinfurter Grünes nieder (Stenhouse).

Es ist S. 60 irrthümlich angeführt, dass die Comensäure eine einbasische Säure ist; es ist eine zweibasische Säure.

S. 62.

Zusatz zum G. *Mannit.*

Stenhouse hat Mannit in folgenden Algen entdeckt; *Laminaria saccharina* (12 pCt.), *Halydris siliquosa* (5 bis 6 pCt.), *Laminaria digitata* (weniger als in den vorhergehenden), *Alaria esculenta*, *Fucus serratus* (das Produkt ist mit einem Farbstoff vermischt), *Rodomenia palmata* (ungefähr 2 pCt.), *Fucus vesiculosus* (1 bis 2 pCt.), *Fucus nodosus* (sehr wenig).

Erhitzt man ein Gemisch von schwefelsaurem Kupferoxyd und von Mannit, so verhindert dieses die Fällung des Kupfers durch Kali vollständig.

Man weiss, dass der Traubenzucker unter ähnlichen Umständen Kupferoxydul liefert. Das Mannit löst sich ebenfalls ohne Färbung in einer kochenden Kali- oder Natronlösung auf, während der Traubenzucker unter diesen Umständen eine dunkelbraune Farbe annimmt.

Nach den Versuchen von Knop und Schnedermann ist die zuckerartige Substanz, welche Braconnot unter dem Namen Schwammzucker bezeichnet und aus *Agaricus piperatus* dargestellt hatte, nichts anderes als Mannit.

S. 64.

Geschlecht Sulfomannitat $R+^2S^3O^{15}$.

Dreibasisches gepaartes Salz. Löst man das Mannit (383) in concentrirter Schwefelsäure auf so bildet sich normal-S:

$$C^6H^{14}O^6 + 3SH^2O^4 = C^6H^{14}S^3O^{15} + 3H^2O.$$

Die Sulfomannitate zersetzen sich beim Erhitzen leicht in normal-Mannit und in schwefelsaure Salze.

Normal-Sulfomannitat (Mannitschwefelsäure). — $C^6H^{14}S^3O^{15}$. — Reines Mannit löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf; verdünnt man die Lösung mit Wasser und sättigt sie bei gelinder Wärme durch kohlensaures Bleioxyd so erhält man die Lösung eines sehr sauren Bleisalzes, welches sich bei der Concentration in schwefelsaures Bleioxyd und in Mannit zersetzt. Alle Sulfomannitate erleiden übrigens durch die Concentration eine ähnliche Zersetzung (Knop und Schnedermann).

Kalium-Sulfomannitat. — $C^6(H^{11}K^3)S^3O^{15}$. — Man stellt es durch Zersetzung des Bleisalzes mit schwefelsaurem Kali dar. Es ist ein gummiartiges, sehr zerfliessliches Salz. Das Natronsalz wird auf dieselbe Weise dargestellt.

Baryum-Sulfomannitat. — $C^6(H^{11}Ba^3)S^3O^{15}$. — Man stellt es mit dem Carbonat dar, und erhält es beim Abdampfen in Form von krystallinischen Körnern; bei zu starker Concentration erstarrt es zu einer gelatinösen Masse, welche mit etwas Sulfat vermischt ist; es wird durch Alkohol, in welchem es unlöslich ist, in Form eines krystallinischen Pulvers gefällt. Das *Bleisalz* gibt eine amorphe zerfliessliche Masse.

S. 83.

Zum G. *Anilin.*

Das normal-Anilin bildet sich in sehr kleiner Menge beim Durchleiten von normal-Salicylamid (435) über rothglühenden Kalk. Es geht zugleich viel Ammoniak und normal-Phenat über und es bleibt ein bedeutender Rückstand von Kohle.

Es bildet sich leicht und in reichlicher Menge beim Durchleiten von Nitro-Benzoën über rothglühenden Kalk. Man hat übrigens:

$$C^7(H^7X) = C^7H^7NO^2 = CO^2 + C^6H^7N.$$

Behandelt man Nitro-Benzoën durch weingeistiges Kali, so bildet sich ebenfalls Anilin.

Man erhält es auch bei der Darstellung von Mitscher-

lich's Azobenzid (394); im Rückstand bleibt durch Oxydation des Alkohols gebildetes Oxalat zurück.

Hofmann hat kürzlich durch direkte Versuche ausgemittelt, dass normal-Isatin, in Kali gelöst, bei der Destillation normal-A. liefert.

Derselbe Chemiker hat die Chlor- und Bromgattungen des G. Isatin auf eine ähnliche Weise behandelt und hat so chlor- und bromhaltige Alkalien gebildet, welche zu dem G. A. gehören. Die Abhandlung von Hofmann über diesen Gegenstand zeichnet sich durch eine merkwürdige Bestimmtheit und Schärfe in den Resultaten aus.

Chlor-Anilin. — $C^6(H^6Cl)N$. — Destillirt man in Kalilauge aufgelöstes Chlor-Isatin mit Kalistücken, so geht ein Oel über, welches in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Bei sorgfältig durchgeführter Operation geht kein Ammoniak über; erst am Ende der Destillation entbindet sich Ammoniak nebst einem Oel, welches nicht erstarrt und man erhält zugleich einen festen, blauen Stoff. Wir werden später sehen, dass dieses Oel nichts anderes als normal-A. ist. Sobald diese secundäre Zersetzung eintritt, hört man auf zu destilliren.

Der krystallinische Stoff ist Chlor-A. Man wascht es zuerst auf einem Filter mit destillirtem Wasser, um das Ammoniak zu entfernen; dann löst man es in kochendem Alkohol auf aus welchem es beimErkalten in regelmässigen Octaëdern krystalliisrt.

Die Krystalle von Chlor-A. sind manchmal ziemlich ansehnlich; sie verändern sich an der Luft nicht. Sie lösen sich leicht in Aether, Holzgeist, flüchtigen und fetten Oelen. Wasser löst nur eine geringe Menge davon auf.

Der Geruch dieses Körpers ist weinartig und angenehm, wie der des reinen normal-A.; sein Geschmack ist scharf und ätzend. Die Krystalle schmelzen bei ungefähr 60° und erstarren beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Masse.

Dieses Alkaloïd ist sehr flüchtig; seine weingeistige Lösung kann nicht ohne Verlust abgedampft werden; es destillirt auch mit den Wasserdämpfen über. Destillirt man es allein so zersetzt es sich theilweise und liefert eine kleine Menge eines

blauen Körpers, welcher sich bei der Bereitung des Chlor-A. bildet.

Es ist schwerer als Wasser; seine Lösung verändert weder die Farbe des Curcumas, noch die des gerötheten Lackmus, färbt aber Dahliapapier schwach grün.

Dieses neue chlorhaltige Alkaloïd besitzt folgende Reaktionen: Die Lösung des Chlor-A. in den Säuren färbt wie die des normal-An. Fichtenholz und Hollunder stark dunkelgelb; mit Chlorkalk gibt sie aber keine violette Färbung; sie wird auch nicht durch wässrige Chromsäure schwarz oder blaugrün gefärbt. Jedoch verharzen sich die Krystalle bei Berührung mit Chromsäure und die Reaktion kann bis zum Entzünden des Alkaloïds gehen, wenn die Chromsäure trocken ist.

Eisenchlorid wird dadurch nicht gefällt; allein die Lösung wird in Folge einer theilweisen Reduktion grün.

Beim Erhitzen trennt sich ein violettschwarzes, im Alkohol lösliches Produkt. Die Lösungen der Eisenoxydulsalze der schwefelsauren Thonerde und des schwefelsauren Zinkoxyds werden nicht dadurch gefällt. Durch den Eintritt des Chlors in die Verbindung sind also die alkalischen Eigenschaften des Anilins geschwächt worden.

Schwefelsaures Kupferoxyd wird durch die wässrige Lösung des Chlor-A. ebenfalls nicht gefällt; wirft man aber einen Krystall dieses Alkaloïdes in die kochende Lösung eines Kupfersalzes, so entfärbt sie sich nach und nach und es scheidet sich eine krystallinische, bronzefarbene Masse aus, welche sich in kochendem Alkohol auflöst und daraus in kleinen Schuppen krystallisirt. Es ist wahrscheinlich eine Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd und von Chlor-A.

Aehnliche Verbindungen werden durch die wässrige Lösung dieses Alkaloïds aus den Lösungen von Quecksilber-, Platin- und Goldchlorid gefällt.

Beinahe alle Salze des Chlor-A. krystallisiren mit derselben Leichtigkeit, wie dieses Alkaloïd selbst. Die meisten scheiden sich in einem Brei von Krystallen ab, wenn man eine weingeistige Lösung des Chlor-A. mit Säuren vermischt; man rei-

nigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol. Mit Ausnahme des Platin- und Palladiumsalzes sind sie alle farblos; ein Ueberschuss von Säure ertheilt ihnen eine violette Farbe.

Ich habe schon erwähnt, dass das Chlor-A. keine alkalische Reaktion besitzt; aus diesem Umstande erklärt man sich, warum seine Verbindungen mit den Säuren immer sauer reagiren.

Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden das Chlor-A. aus seinen meisten Lösungen in Form eines krystallinischen Niederschlags aus; Ammoniak wirkt ebenso. Auf der andern Seite vermag Chlor-Anilin dieses auszutreiben, wenn man es trocken und in der Wärme auf Salmiak reagiren lässt.

Chlorhalbsulfosäure-Anilin. — $[C^6(H^6Cl)N]^2,SH^2O^4$. — Man erhält es in Form eines krystallinischen Breies, durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung von Chlor-A. Aus kochendem Wasser krystallisirt erhält man dieses Salz in Form von undeutlichen Blättern, welche gewöhnlich einen schwachen violetten Schimmer zeigen. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Chloroxal-Anilin (saures Salz). — $C^6(H^6Cl)N,C^2H^2O^4 + aq.$ — Man erhält es durch Auflösen von Doppeltchlor-A. in der Wärme in einer wässrigen Lösung von Oxalsäure; das Salz setzt sich beim Erkalten ab und wird durch Umkrystallisiren in Form von langen, dem Salpeter ähnlichen Nadeln erhalten. Es ist in kaltem Wasser und im Alkohol schwer löslich; seine Lösung färbt sich an der Luft und setzt nach und nach ein braunes Pulver ab.

Das neutrale Oxalat ist noch nicht dargestellt worden; auf der andern Seite ist es merkwürdig, dass das normal-A. nur ein neutrales Salz gibt, wenn man es auch mit einem Ueberschuss von Oxalsäure vermischt.

Nitrochlor-Anilin. — Man erhält es in schönen, im Wasser und im Alkohol sehr löslichen Blättern, welche in der Hitze zu einer dunkeln Masse schmelzen, die sich im Alkohol mit schön violetter Farbe auflöst.

Chlorwasserstoffchlor-Anilin. — $C^6(H^6Cl)N,HCl$. — Eine heissgesättigte Lösung von Chlor-A. in Salzsäure liefert

beim Erkalten grosse Krystalle, welche man wie Salmiak ohne Veränderung destilliren kann, wenn man sie vorsichtig erwärmt.

Man erhält das Chlorplatinat in gelben Schuppen; es verändert sich nach und nach am Lichte.

Unter dem Einfluss verschiedener Reagentien scheint das Chlor-A. dieselben Metamorphosen zu erleiden, wie das normal-A.; das Chlor scheint gar keine Veränderung in den Reaktionen zu bewirken und geht immer in die Zusammensetzung der neuen Produkte über, worin es den Wasserstoff ersetzt. Hofmann will diese Reaktionen, wovon er einstweilen nur das Wesentlichste angegeben, zum Gegenstand einer neuen Untersuchung machen.

Wirft man Krystalle von Chlor-A. in ein Gemisch von chlorsaurem Kali und von Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit violett und es bilden sich gelbe Schuppen von Chlor-Anil $C^6Cl^4O^2$.

Lässt man die Reaktion nicht zu Ende gehen, so bilden sich chlorhaltige Gattungen des G. Phenat (Laurent's Chlorphenissäure und Chlorphenussäure).

Leitet man Chlorgas in eine Lösung von normal-A. in Salzsäure, so färbt sich die Lösung violett, trübt sich und scheidet einen braunen, harzartigen Stoff aus. Wird das Gemisch destillirt, so geht eine indifferente Substanz über, welche sich im Halse der Retorte in nadelförmigen Krystallen absetzt. Diese sind Dreifachchlor-A-, welches, obwohl es zum Typ Anilin gehört, doch keine alkalischen Eigenschaften mehr besitzt.

Wir haben übrigens gesehen, dass die alkalische Reaktion des Einfachchlor-A. um vieles schwächer ist als die des normal-A. Die Bildung des Dreifachchlor-A. wird übrigens auch von einer gewissen Menge Chlorphenissäure begleitet.

Hofmann hat durch direkte Versuche ausgemittelt, dass das Chlor-Anilin dieselben Produkte liefert.

Man weiss übrigens nach den Versuchen von Fritzsche, dass Brom das normal-A. in Dreifachbrom-A. verwandelt (Bromaniloïd), welches indifferent ist wie der entsprechende chlorhaltige Körper; das Chlor-Anilin gibt eine ähnliche Verbindung, welche $C^6(H^4CBr^2)N$ liefert.

Kochende Salpetersäure greift das Chlor-A. leicht an und bildet je nach den Umständen einen harzartigen Stoff und goldgelbe, der Picrinsalpetersäure ähnliche Nadeln, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht worden ist.

Die Beispiele von Wiedererzeugung wasserstoffhaltiger Substanzen durch chlorhaltige, zu demselben Typ gehörende Körper sind noch ziemlich selten. Hofmann führt ein solches an, welches die volle Beachtung der Chemiker verdient: es ist die Wiedererzeugung des normal-A. durch Chlor-A. Um sie zu bewirken genügt es in der That, das Chlor-A. über schwach glühenden Kalk zu leiten, in welchem Falle man ein Oel erhält, welches normal-A. ist, während zu gleicher Zeit Ammoniak übergeht und Chlorcalcium nebst einer reichlichen Menge Kohle im Rückstand bleibt.

Diese Reaktion erklärt die Bildung des normal-A, welche gewöhnlich in den letzten Augenblicken der Einwirkung des Kali's auf Chlor-Isatin erfolgt.

Doppeltchlor-Anilin. — $C^6(H^5Cl^2)N$. — Da das Doppeltchlor-Isatin ziemlich schwer zu reinigen ist, so hat sich Hofmann begnügt Kali auf ein Gemisch von Chlor-Isatin und von Doppeltchlor-Isatin, so wie man es durch direkte Einwirkung des Chlors auf Indig erhält, einwirken zu lassen. Das Produkt der Destillation ertheilt ausser Chlor-Anilin eine andere Substanz, welche in länglichen Säulen krystallisirte und ohne Zweifel Doppeltchlor-I. war. Wir werden sogleich sehen, dass die Analyse des entsprechenden bromhaltigen Körpers die Formel, welche Hofmann diesem Produkte zuschreibt, vollkommen bestätigt.

Dreifachchlor-Anilin. — $C^6(H^4Cl^3)N$. — Man weiss, dass das Dreifachchlor-Isatin noch nicht dargestellt worden ist; das Dreifachchlor-A. konnte also nicht auf demselben Wege erhalten werden, wie die beiden vorhergehenden chlorhaltigen Basen. Uebrigens bildet es sich immer durch direkte Einwirkung des Chlors auf normal-A. und auf Chlor-A. und Hofmann hat bewiesen, dass Erdmanns Chlorindatmit nichts anderes ist als Dreifachchlor-A.

Destillirt man das rohe Produkt der Einwirkung des Chlors

auf normal- oder Chlor-A., ein Gemisch von Dreifachchlor-A. und Chlorphenissäure mit Kali, so bleibt dieser Körper in Verbindung mit Kali, während das Dreifachchlor-A. mit den Wasserdämpfen übergeht und sich in der Vorlage in Form von langen Nadeln absetzt. Da diese Substanz sehr flüchtig ist, so muss man die Vorlage sorgfältig abkühlen.

Das Dreifachchlor-A. ist im Wasser nur schwer löslich, löst sich aber leicht im Alkohol und im Aether. Es besitzt keine alkalischen Eigenschaften mehr.

Chlordoppeltbrom-Anilin. — $C^6(H^4ClBr^2)N$. — Hofmann hat versucht ein brom- und chlorhaltiges A. mit chlor- und bromhaltigem Isatin darzustellen. Es ist ihm aber nicht gelungen diese letzte Verbindung zu bilden. Durch direkte Einwirkung von Brom auf Chlor-A. ist er zu besseren Resultaten gelangt.

Man weiss, dass das normal-A. durch direkte Einwirkung des Broms Dreifachbrom-Anilin liefert. Man konnte also voraussehen, dass durch Einwirkung von Brom auf Chlor-A. zwei neue Aeq. Wasserstoff würden hinweggenommen werden.

In der That, wenn man die Krystalle dieses Alkaloïds mit Brom übergiesst, so erfolgt eine sehr heftige Reaktion und das Produkt nimmt eine violette Färbung an. Man fährt so lange fort Brom zuzugeben, als die geschmolzene Masse noch dadurch angegriffen wird. Man wascht zuletzt das Produkt mit Wasser ab und krystallisirt es von neuem aus Alkohol.

Man erhält so das Chlordoppeltbrom-A. in farblosen oder schwach rothgefärbten Säulen, welche im Wasser vollkommen unlöslich sind, sich aber im Alkohol und im Aether lösen. Es schmilzt in kochendem Wasser zu einem braunen Oel, welches leicht mit den Wasserdämpfen übergeht und sich in der Vorlage in glänzenden Nadeln absetzt.

Das Chlordoppeltbrom-A. besitzt keine alkalischen Eigenschaften mehr; es löst sich in kochender Salzsäure auf, allein der grösste Theil davon setzt sich beim Erkalten unverändert ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter violetter Färbung

auf; diese Lösung wird durch Wasser gefällt. Salpetersäure zersetzt es; es wird nicht durch Ammoniak angegriffen und verbindet sich nicht mit Platin- und Quecksilber-Chlorid.

Brom-Anilin. — $C^6(H^6Br)N$. — Nach den Versuchen von Hofmann erhält man das Brom-Isatin leicht durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Brom auf normal-Isatin; selbst im Sonnenlichte bildet sich dann nur Brom-I. Wird dieses mit Kali destillirt, so erfolgt ganz dieselbe Zersetzung wie mit Chlor-Isatin, d. h. man erhält regelmässige, farblose Octaëder von Brom-A., welches dem Chlor-A. ebenso ähnlich ist, wie das Chlorkalium dem Bromkalium.

Das Brom-A. schmilzt bei 50° zu einem violetten Oel, welches bei 46° wieder erstarrt. Es besitzt übrigens den Geschmack, den Geruch und die andern Eigenschaften der entsprechenden, chlorhaltigen Basis.

Die Salze des Brom-A. färben Fichtenholz gelb, wie die des normal- und des Chlor-A. Die wässrige Lösung des Brom-A. nimmt mit einer Lösung von Chlorkalk eine viel schwächere violette Farbe an, als die, welche die Salze des normal-A. hervorbringen. Die Salze des Brom-A. nehmen durch Chlorkalk eine braunrothe Farbe an.

Unter den Verbindungen des Brom-A. hat Hofmann das neutrale Oxalat $[C^6(H^6Br)N]^2,C^2H^2O^4$. das Hydrochlorat $C^6(H^6Br)N,HCl$ und das Chloroplatinat $C^6(H^6Br)N,HCl,PtCl^2$ untersucht. Sie krystallisiren alle; das Hydrochlorat besonders erhält man in ziemlich ansehnlichen Krystallen.

Doppeltbrom-Anilin. — $C^6(H^5Br^2)N$. — Destillirt man Doppeltbrom-Isatin mit Kalihydrat, so geht ein Oel über, welches beim Erkalten erstarrt und das Doppeltbrom-A. darstellt. Dieses krystallisirt aus Alkohol in platten, vierseitigen Säulen mit rhombischer Basis.

Dieses Alkaloïd ist in kochendem Wasser schwer löslich. Es schmilzt zwischen 50° und 90° zu einem dunkeln Oel, welches lange nach dem Erkalten flüssig bleibt, aber beim Schütteln augenblicklich erstarrt. Die Lösung dieses Alkaloïds in den Säuren färbt wie die des normal-A. Fichtenholz gelb.

Die basischen Eigenschaften des Doppeltbrom-A. sind viel weniger energisch als die des Brom-A. Es löst sich übrigens in den Säuren auf und wird durch Alkalien daraus gefällt. Seine Lösung in Salzsäure liefert mit Platinchlorid den pomeranzengelben und krystallinischen Niederchlag, welcher für organische Salzbasen so charakteristisch ist.

Es verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Verbindungen, welche viel weniger beständig sind als die Salze des Brom-A.

Eine kochende Lösung von Doppeltbrom-A. in Salzsäure setzt beim Erkalten Krystalle ab, welche die Form der Palmzweige haben und $C^6(H^5Br^2)N,HCl$ enthalten. Allein diese Verbindung zersetzt sich schon beim Auflösen in heissem Wasser, indem sich das Doppeltbrom-A. als ölartige, farblose Tropfen ausscheidet. Diese Zersetzung erfolgt auch, wenn man die Lösung in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure auflöst und die Flüssigkeit über Kalk verdunsten lässt; man erhält dann Krystalle, welche beinahe nur aus der reinen Basis bestehen.

Dreifachbrom-Anilin. — Diese Verbindung ist vor einiger Zeit von Fritzsche entdeckt und Bromaniloïd genannt worden. Er hat sie durch direkte Einwirkung des Broms auf normal-A. erhalten. Hofmann hat sie auch mit Brom-A. dargestellt; offenbar hätte Doppeltbrom-A. dieselbe auch geliefert.

Wie das Dreifachchlor-A. besitzt das Dreifachbrom-A. keine basischen Eigenschaften; es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien, wie Fritzsche schon angegeben hat.

In der Folge wird man das normal-A. und dessen chlor- und bromhaltige Gattungen nicht mehr mit ihren Salzen in demselben Geschlechte zusammenstellen können. Diese Klassifikation wird eine Veränderung in der Nomenclatur erfordern; ich hätte sie schon befolgt, wenn mir, als ich dieses Werk anfing, die Materialien zu Gebote gestanden wären.

Geschlecht Anilamid $R-^6N^2O^2$.

Amid, gebildet durch Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Vierfachchlor-Chinoyl (Doppeltchlor-Anil):

$$C^6Cl^4O^2 + 2NH^3 = C^6(H^4Cl^2)N^2O^2 + 2HCl.$$

Man weiss, dass sich durch Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf denselben Körper ein anderes Amid bildet (G. Anilam S. 87.)

$$C^6Cl^4O^2 + NH^3 + H^2O = C^6(H^3Cl^2)NO^3 + 2HCl.$$

Doppeltchlor-Anilamid (Chloranilamid). — $C^6(H^4Cl^2)N^2O^2$. — Erhitzt man ein Gemisch von Vierfachchlor-Chinoyl und Ammoniak gelinde, so wird die Flüssigkeit rothbraun, ein Theil der Substanz löst sich auf, die Flüssigkeit enthält Doppeltchlorammoniak-Anilam, während ein anderer Theil in Form eines rothbraunen Niederschlages zurückbleibt. Man wascht ihn zuerst mit Alkohol, löst ihn dann darin auf, indem man etwas Kali zusetzt und gelinde erwärmt. Sobald die Lösung erfolgt ist filtrirt man sie, wenn es nöthig ist, und neutralisirt sie noch heiss durch eine Säure. Es bildet sich beinahe augenblicklich ein krystallinischer, rothbrauner Niederschlag, welcher um so schöner ist je mehr man Alkohol angewandt hat und je heisser die Lösung war. Man darf es übrigens nicht zu sehr erwärmen weil sonst das Kali das Produkt zerstören würde. Wahrscheinlich würde man diesen Körper beim Behandeln von Vierfachchlor-Chinoyl durch Alkohol und Durchleiten von Ammoniakgas in reichlicherer Menge erhalten (Laurent).

Im trockenen Zustande stellt das Doppeltchlor-A. ein krystallinisches, dunkelcarmoisinrothes Pulver von beinahe metallischem Glanze dar. Es ist im Wasser unlöslich und löst sich kaum in Alkohol und im Aether. Bei vorsichtigem Erwärmen auf einem Uhrglase sublimirt es sich theilweise, während sich ein anderer Theil zerstört.

Salzsäure greift es selbst in der Siedhitze nicht an; concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe auf; Wasser scheidet es beinahe ganz aus dieser Lösung aus. Ammoniak löst es nicht.

Kochendes Kali entwickelt Ammoniak daraus und verwandelt es in Doppeltchlordoppeltkalium-Anilat:

$$C^6(H^4Cl^2)N^2O^2 + 2(KH)O = 2NH^3 + C^6(K^2\ l^2)O^4.$$

S. 121.

Bei Gelegenheit der Zersetzung des Calcium-Benzoats durch

die Hitze habe ich irrthümlich Kohlenoxyd als ein Produkt dieser Reaktion angeführt. Dieses Gas bildet sich unter diesen Umständen nicht (man sehe das G. Benzon).

S. 131.

Anstatt *Gerbstoff*, 9te Fam., lese man 18*te Fam.*

S. 141.

Geschlecht Formanilid.

Anilid, mit den GG Benzamid und Salhydramid isomer; Produkt der Einwirkung der Wärme auf oxalsaures Anilin.

Das oxalsaure Anilin ist:

$$[C^2H^2O^4,2C^6H^7N] = C^{14}H^{16}N^2O^4.$$

Man hat demnach:

$$C^{14}H^{16}N^2O^4 = 2H^2O + \underbrace{C^{14}H^{12}N^2O^2}_{\text{Oxanilid}}$$

$$= H^2O + CO^2 + \underbrace{C^6H^7N}_{\text{Anilin}} + C^7H^7NO$$

$$\underbrace{C^7H^7NO}_{\text{Formanilid}} = CO + \underbrace{C^6H^7N}_{\text{Anilin.}}$$

Normal-Formanilid. — C^7H^7NO. — Ich habe weiter oben angeführt (619), dass sich zugleich mit Oxanilid ein anderer, im Alkohol löslicher Körper bildet. Man erwärmt die Lösung um den grössten Theil des Alkohols zu entfernen und kocht den Rückstand mit Wasser; auf diese Art scheidet sich die kleine Menge der braunen oder rothen Substanz, welche sich durch Zersetzung des Anilinsalzes an der Luft hat bilden können, im unlöslichen Zustande aus, und vollkommen reines Formanilid bleibt in der Lösung zurück. Durch Concentration der wässrigen Lösung scheidet sich das Formanilid nach und nach als ölartige farblose Tropfen aus, welche sich auf dem Boden des Gefässes vereinigen. Dieses Produkt bleibt selbst nach dem Erkalten flüssig; es ist daher gut, die Flüssigkeit nicht so weit zu concentriren bis sich ölartige Tropfen abscheiden, sondern die gesättigte Auflösung freiwillig verdunsten zu lassen.

Das normal-F. scheidet sich dann nach und nach in rectangulären, sehr platten Säulen ab, welche wie das Eisen einer Lanze zugespitzt sind. Die Krystalle sind gewöhnlich sehr lang

und ineinander verschlungen; ich habe zwei oder drei Mal 2 Zoll lange, vollkommen bestimmte Spiesse erhalten. Ihre Aehnlichkeit mit dem Harnstoff ist so gross, dass ich sie für Anil-Harnstoff (Carbanilid) genommen habe, bis mir die Analyse über ihre wahre Natur Aufschluss gegeben hat.

Dieser Körper ist im Wasser, besonders in der Wärme ziemlich leicht löslich; die wässrige Lösung besitzt einen schwach bittern Geruch und wirkt nicht auf Reagenspapiere. Im trockenen Zustande schmilzt er bei 46°; die geschmolzene Masse kann unter diese Temperatur abgekühlt werden, ehe sie wieder gesteht; allein die geringste Erschütterung reicht dann hin, um sie erstarren zu machen. Im Wasser schmilzt dieser Körper noch leichter und bleibt dann sonderbarer Weise flüssig; dasselbe geschieht, wenn man das F. destillirt. Schon im Wasserbade stösst es Dämpfe aus.

In der Kälte wirken Säuren und verdünnte Alkalien nicht auf normal-F. ein; jedoch erfolgt die Zersetzung nach und nach, und noch schneller, wenn man die Flüssigkeit kocht. Verdünnte Chromsäure z. B. färbt es in der Kälte erst nach längerer Zeit; lässt man aber vorher das F. nur einige Sekunden lang mit Schwefelsäure kochen, so bewirkt Chromsäure augenblicklich die charakteristische Reaktion des Anilins.

In der Kälte wird es durch verdünntes Kali nicht angegriffen; allein beim Sieden wird Anilin schon nach einigen Sekunden frei. Auf dieselbe Weise wirkt concentrirte Schwefelsäure in der Kälte nicht darauf ein; beim Erwärmen entwickelt sich der charakteristische Geruch der Ameisensäure, und die condensirte übergegangene Flüssigkeit reducirt auch wirklich die Silbersalze.

Ich habe endlich gefunden, dass das normal-F. beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, ohne sich zu schwärzen, reines Kohlenoxydgas entbindet, während der Rückstand eine gepaarte Säure enthält, der ähnlich, welche sich unter gleichen Umständen mit Oxanilid bildet; es ist Anilschwefelsäure.

THEORIE DER HOMOLOGEN VERBINDUNGEN.

Im Vorhergehenden habe ich mich darauf beschränkt, den künstlichen Theil meiner Klassifikation darzulegen, und alle bis jetzt analysirten Körper, über deren Verhalten man bestimmte Angaben besitzt, nach einer methodischen Ordnung zu beschreiben. Ich habe natürlich alle Substanzen, die man nur dem Namen nach kennt, und über deren wahre Natur man noch im Zweifel ist, mit Stillschweigen übergehen müssen. Heut zu Tage, wo bei der Vervollkommnung unserer Untersuchungsmittel, die Zahl der Körper sich so unglaublich vermehrt, ist die Kenntniss ihrer Zusammensetzung unentbehrlich und ungleich wichtiger in wissenschaftlicher Hinsicht, als alle die langen und umständlichen Beschreibungen, die man von nicht analysirten neuen Verbindungen liefert.

Die Chemie ist die Wissenschaft der Metamorphosen; ihr Zweck ist Erforschung der Gesetze, nach welchen die Körper sich umwandeln, und zu diesen Gesetzen gelangt man erst durch die Kenntniss der *Zusammensetzung der Verbindungen.* Ueber die Umwandlungsverhältnisse der Körper kann also die Analyse den sichersten Aufschluss ertheilen; sie gibt aber nicht den einzigen. Die neuen Untersuchungen haben auf das klarste dargelegt, dass die Eigenschaften der Körper nicht allein von der *Zahl*, sondern auch von der *Grupirung* der Bestandtheile abhängen, und dass in vielen Fällen diese letztere Bedingung noch überwiegender ist, als die *Natur der Elemente.*

Durch direkte Erfahrungen gelangt man zu einer genauen Kenntniss der Zusammensetzung eines Körpers; allein die Anordnung der Atome, die Grupirung der Bestandtheile kann nur auf eine relative Weise ermittelt werden.

Indem man sich auf die Krystallform oder auf die Analogie gewisser Eigenschaften stützt, kann man den Schluss ziehen, dass in einer gewissen Verbindung die Atome analog grupirt sind wie in einer anderen; allein *wie* sie geordnet sind, kann man weder für die eine noch für die andere mit Sicherheit bestimmen.

Wie dem auch seyn mag, vor allem ist es nöthig, diejenigen Fragen gründlich zu erörtern, worüber nur direkte Versuche Aufschluss geben können, also zuerst die Metamorphosen und die Entstehungsverhältnisse auszumitteln, und die Reaktionen durch allgemeine Formeln auszudrücken. Man gelangt so zur Aufstellung von *homologen Reihen*, d. h. von Gruppen von Körpern, die unter einander ein solches Verhältniss darbieten, dass die Kenntniss der Zusammensetzung, der chemischen Funktionen und der Metamorphosen eines einzigen, die chemischen Verhältnisse aller anderen voraussehen lässt.

Dieses vergleichende Studium ist unumgänglich nothwendig, wenn man eine natürliche Klassifikation der organischen Verbindungen aufstellen will. In dem ersten Theile dieses Buches (Bd. I. S. 19) habe ich versucht eine allgemeine Uebersicht über die homologen Reihen zu geben; allein da jene Entwicklungen mir noch nicht vollständig genug scheinen, so will ich hier auf diesen Gegenstand näher eingehen.

Wenn die Chemie die Wissenschaft der Metamorphosen ist, so muss eine natürliche Klassifikation der Körper, wie ich es anderwärts gezeigt habe (Bd. I. S. 25), sich auf ihre *chemische Verwandtschaft*, oder wie Laurent sagt, auf ihre *Generation* stützen; sie erfordert also eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung und der Metamorphosen eines Körpers.

Alle organischen Subztanzen sind mit einander verwandt, denn sie entstehen sämmtlich aus denselben Körpern, Kohlen-

säure, Wasser und Ammoniak, und können alle wieder zu diesen einfachen Formen zurückkehren.

Sie sind aber nicht alle in gleichem Grade verwandt; die Ameisensäure z. B., CH^2O^2, und die anderen abgeleiteten Verbindungen des Holzgeistes kommen gerade vor der Kohlensäure, dem Wasser und dem Ammoniak, während zwischen diesen Körpern und dem Zucker, $C^{12}H^{22}O^{11}$, eine Menge Zwischenglieder sich befinden; die Ameisensäure ist also ein näherer Verwandter der Kohlensäure als der Zucker.

Die Benzoësäure, $C^7H^6O^2$, nähert sich mehr dem Bittermandelöl, C^7H^6O, als dem Zimmtöl, C^9H^8O, obschon beide Oele sich durch oxydirende Körper in Benzoësäure verwandeln; allein das Bittermandelöl nimmt bloss O. auf, während zwischen dem Zimmtöl und der Benzoësäure eine Reihe Zwischenglieder sich befinden.

Wenn wir den Zucker noch nicht in Benzoësäure oder in Zimmtöl verwandelt haben, so heisst das nicht, dass eine solche Verwandlung unmöglich ist, sondern nur, dass unsere heutigen Kenntnisse noch sehr unvollkommen sind; man kann also nicht sagen, dass zwischen dem Zucker und der Benzoësäure keine Verwandtschaft besteht; diese Verwandtschaft findet sicher statt; allein wir kennen die Mittel nicht um alle Metamorphosen zu durchlaufen, die zu diesem Endresultat führen würden.

Ich habe meine Verbrennungsleiter und meine Klassifikation in der Ueberzeugung aufgestellt, dass alle organischen Substanzen verwandt sind und dass wir einst dazu gelangen werden, sie alle in einander umzuwandeln. Heut zu Tage, wo die Wissenschaft noch so unvollkommen ist, begreife ich leicht, dass es auffallend erscheint, den Zucker und das Sulfobenzid in derselben Familie vereinigt zu sehen, bloss weil sie beide C^{12} enthalten. Wenn aber morgen ein Chemiker so glücklich seyn wird, Benzoësäure mit Zucker zu machen, so wird diese Klassifikation ganz natürlich seyn. Als ich (Th. I. S. 564) das Asparagin neben die Bernsteinsäure gesetzt habe, kannte man noch kein Mittel, um das Asparagin in Bernsteinsäure umzuwandeln. Ich that es aber, weil ich die Verwandtschaft aller

organischen Substanzen im Sinne hatte, und den Fortschritten der Wissenschaft mit Zuversicht entgegen sah. Man weiss nun, dass Piria jene Metamorphose beobachtet hat.

Uebrigens ist meine Klassifikation nicht für Anfänger aufgestellt, sondern für solche, welche schon weiter in der Wissenschaft vorangerückt sind und welche bestimmte Verhältnisse suchen, um mit ihrer Hülfe neue Thatsachen zu entdecken. Es ist eine Art Wörterbuch, worin alle Wörter nach einer methodischen Bildung gereiht sind.

Wenn man in einem Körper bloss die Natur der Elemente und die Verhältnisse, in welchen sie verbunden sind, betrachten würde, so müsste die Klassifikation nach Stufen hinreichend seyn, allein wie ich schon bemerkt habe, gibt es auch andere Verhältnisse zu betrachten, und diese sind die Gruppirungen der Elemente, oder die Constitution der Körper, welche man durch die sogenannten *rationellen Formeln* auszudrücken pflegt.

Ich habe auch schon angeführt, dass man diese Constitution nur auf eine relative Weise erkennen kann. Die rationellen Formeln haben also nur einen relativen Werth, und können, je nach den Verhältnissen, welche man ausdrücken will, ins Unendliche umgeändert werden.

Eine rationelle Formel ist immer nur der Ausdruck einer Metamorphose, einer Reaktion; ein Körper, für welchen man keine Metamorphose kennt, kann also nicht durch eine rationelle Formel ausgedrückt werden, und es wäre dem Geiste der Wissenschaft gerade so widerstreitend alle Körper durch dualistische Gruppirungen ausdrücken zu wollen, als nur rohe Formeln anzunehmen. Die rohen Formeln müssen in einem allgemeinen Klassifikationssystem so viel als möglich Platz finden, damit alle rationelle Formeln sich darauf anwenden lassen. Es ist dann auch von grosser Wichtigkeit eine regelmässige Notation zu befolgen, ohne welche die Verhältnisse zwischen scheinbar verschiedenartigen Substanzen nie hervortreten. Ich habe schon auf diese Nothwendigkeit hingewiesen (23).

Reiht man alle in einer regelmässigen Notation ausgedrückten organischen Verbindungen nach einer Art von Ver-

brennungsleiter, so bemerkt man einige Umwandlungsverhältnisse, welche sich von Distanz zu Distanz wiederholen und welche besonders bei Körpern vorkommen, die in ihren chemischen Eigenschaften sich gleichen.

So zum Beispiel findet man ganze Reihen von Körpern, in welchen die Zahl der Atome Sauerstoff und Stickstoff immer gleich bleibt und welche nur durch xCH^2 (d. h. durch die Elemente, welche der Reduktion einer gleichen Anzahl von Aequivalenten Kohlensäure CO^2 und Wasser H^2O entsprechen) sich unterscheiden. Diese Substanzen wandeln sich nach denselben Aequationen um und es ist nur nöthig die Metamorphosen einer einzigen zu kennen, um die Reaktionen aller anderen vorherzusehen.

Ich habe die Reihen, welche die heutige Wissenschaft in dieser Hinsicht darbietet, mit Sorgfalt zusammengestellt. Wie man sehen wird, sind sie noch sehr unvollkommen; ich habe manchmal in einer Reihe nur ein einziges Glied gefunden; ich habe aber alle genau analysirte Verbindungen anführen wollen, um die Lücken recht deutlich anzugeben.

Ich will nun über die Metamorphosen einige allgemeine Sätze aufstellen, welche uns erlauben werden, die Reihen zu bilden und die Körper nach ihren chemischen Funktionen anzuordnen.

VON DEN METAMORPHOSEN.

Untersucht man die so zahlreichen und verschiedenartigen Metamorphosen, welche sich in der organischen Chemie darbieten, so findet man, dass sie alle auf folgende vier allgemeine Fälle zurückgeführt werden können:

1°. Eine Substanz wird ganz einfach durch eine andere aufgenommen, ohne dass sich etwas abscheidet; es findet eine Addition oder *Symmorphose* statt.

2°. Eine Substanz wird von einer andern unter Abscheidung eines Stoffes aufgenommen; es findet eine Substraktion oder *Apomorphose* statt.

3°. Mehrere Aequivalente einer Substanz treten zu einer einzigen Verbindung zusammen, es erfolgt eine Multiplication oder *Polymorphose*.

4° Das Aequivalent einer Substanz zerlegt sich in mehrere Verbindungen; es erfolgt eine Division oder *Diamorphose*.

Diese verschiedenen Fälle verbinden sich manchmal mit einander.

Symmorphosen. Das Wasser ist unstreitig der Körper, welcher am häufigsten zu Symmorphosen Anlass gibt: so z. B. verbindet es sich mit den Anhydriden um Säuren zu bilden, mit den Amiden um Ammoniaksalze zu bilden, mit dem Zucker um Traubenzucker zu bilden u. s. w.

Der Sauerstoff verbindet sich direkt mit den Aldehyden und verwandelt sie in Säuren; oft ist es jedoch nicht der freie Sauerstoff, welcher sich so verhält; allein ich betrachte hier nur die organische Substanz ohne auf die Umwandlung, welche das Reagenz selbst erleidet, Rücksicht zu nehmen.

Gewisse Substanzen fixiren direkt den Wasserstoff (man s. weiter unten die Hydride bei den *Oxigeniden* und den *Azotiden*) indem sie dieses Element dem Wasser, unter dem Einfluss reducirender Körper, oder dem Schwefelwasserstoff entziehen. Der so aufgenommene Wasserstoff besitzt ganz eigenthümliche Eigenschaften.

Chlor und Brom können sich ebenfalls direkt mit Kohlenwasserstoff verbinden ohne etwas wegzunehmen (man s. weiter unten die Hyperhalide bei den Haliden); die auf diese Weise entstehenden Verbindungen besitzen andere Eigenschaften als die durch Apomorphose gebildeten chlorhaltigen Verbindungen.

Es gibt auch Kohlenwasserstoffe, welche direkt die Bestandtheile der Salzsäure oder der Bromwasserstoffsäure aufnehmen um künstliche Kampfer zu bilden. (Man s. die Halhydride bei den *Haliden*).

Unter allen Symmorphosen ist aber die Bildung von Alkaloïdsalzen durch direkte Verbindung der Alkaloïde und der Säuren, die häufigste und die bestimmteste. Das Ammoniak, das Anilin, das Chinin und die Alkaloïde im Allgemeinen verbinden sich direkt mit Säuren, ohne dass sich etwas abscheidet.

Es ist eine interessante, und wie mir scheint allgemeine

Thatsache, dass die durch Symmorphose gebildeten Verbindungen unter gewissen Bedingungen nicht gerade immer den einfachen Körper, den sie aufgenommen haben, sondern Wasser, Salzsäure u. s. w. ausscheiden können; d. h. die unorganischen Verbindungen, welche bei den Apomorphosen frei werden. Es ist in der That bekannt, dass die Säuren leicht die Bestandtheile von H^2O ausscheiden, um sich in Anhydride zu verwandeln; wenn diese Entwässerung nicht in der Hitze erfolgt, so findet sie doch meistens durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure statt. Ebenso scheiden die Alkaloïdsalze H^2O aus, um sich in Amide, Anylide u. s. w. zu verwandeln; die Kohlenwasserstoff-Hyperhalide (Oel des ölbildenden Gases, Naphtalin-Chlorür) geben an Kali HCl ab; die Halhydride scheiden unter dem Einfluss des rothglühenden Kalkes HCl aus u. s. w.

Diese Tendenz der durch Symmorphose gebildeten Verbindungen H^2O oder HCl auszuscheiden ist jedenfalls höchst merkwürdig und verdient die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch zu nehmen; man wird sie besser verstehen, wenn man die Apomorphosen betrachtet, wo immer solche Ausscheidungen statt finden.

Polymorphosen. — Viele Körper metamorphosiren sich in der Art, dass 2 oder 3 Aequivalente zu einer einzigen Verbindung zusammentreten. Diess ist zum Beispiel mit Bittermandelöl der Fall; aus 2[C^7H^6O) wird $C^{14}H^{12}O^2$, d. h. Benzoïn, dessen Eigenschaften ganz verschieden sind.

Diese Vervielfachungen einer Verbindung, worüber ich schon einiges angeführt habe (119) sind durch Laurent *Homodesmidien* genannt worden. Sie besitzen diesen eigenthümlichen Charakter, dass die so gebildeten Körper unter dem Einfluss energischer Reagentien sich mit Leichtigkeit zerlegen um die ursprüngliche Verbindung oder eine nahverwandte zu bilden. So kann z. B. das Benzoïn wieder in Bittermandelöl oder in Benzoësäure umgewandelt werden.

Diamorphosen. — Es sind Metamorphosen, bei welchen eine Verbindung sich in zwei oder mehrere Körper zerlegt. Die Wiedererzeugung einer einfachen Verbindung durch

Homodesmide, die durch Fermente bewirkten Zerlegungen (188) u. s. w. gehören zu dieser Klasse von Metamorphosen.

Apomorphosen. — Diess sind unstreitig die zahlreichsten Metamorphosen. Auf 100 Reaktionen gibt es immer 99 bei welchen sich einige Bestandtheile der organischen Verbindung ausscheiden, und diese Bestandtheile sind immer einfache anorganische Verbindungen, wie Wasser, Salzsäure u. s. w.

Die Oxydationsmittel wirken auf den Wasserstoff, seltener auf den Kohlenstoff der organischen Verbindung ein um Wasser oder Kohlensäure zu bilden; Chlor, Brom, Chlorüre und Bromüre greifen den Wasserstoff an um Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zu bilden. Man betrachte die Bildung der Säuren durch die Alkohole, der Säuren durch die ätherischen Oele, der Aetherarten durch die Alkohole, der Amide durch die Ammoniaksalze, aller chlor-, brom-, jod-, stickstoff- und schwefelhaltigen Körper, so wird man immer bemerken, dass die Bildung dieser Körper von einer gleichzeitigen Ausscheidung von Wasser, Salzsäure oder einer andern mineralischen Verbindung begleitet ist.

Im Allgemeinen kann man den Satz aufstellen, dass die ***Substanzen, in welchen der Wasserstoff oder einer der Körper, welche am positiven Ende der elektrischen Leiter stehen, vorherrschen, durch Sauerstoff, Chlor und andere Elemente, welche am negativen Ende der elektrischen Leiter stehen, oder durch Körper, in welchen diese Elemente vorherrschen, angegriffen werden und umgekehrt.***

Diese Thatsache scheint mir von grosser Bedeutung, denn ob sie schon den dualistischen Ideen, *so wie man sie heut zu Tage annimmt,* widerstrebt, so lässt sie doch die Möglichkeit voraussehen, die elektrochemische Theorie mit den Erscheinungen der organischen Chemie in Einklang zu bringen.

Wenn man von diesem Standpunkte ausgeht, so kann man die Körper, welche auf einander reagiren, in zwei Reihen eintheilen, wovon die eine, — E, diejenigen umfasst, welche durch ihr elektro-negatives Element wirken (O, S, C*l*, B*r*, S) und die andere, + E, alle diejenigen, in welchen das elektro-positive

Element (H, K und die Metalle) wirksam ist. Es versteht sich von selbst, dass diese Klassifikation nur einen relativen Werth hat und nur dann richtig ist, wenn man eine Verbindung aus einer Reihe mit einer Verbindung aus der andern Reihe vergleicht.

— E.	+ E.
Durch Sauerstoff wirkende Körper.	*Durch Wasserstoff wirkende Körper.*
Schwefelsäure.	Benzin, Naphtalin, Kohlenwasserstoffe.
Salpetersäure.	Alkohol, Holzgeist und ihre homologen Verbindungen.
Oxalsäure.	Ammoniak u. s. w.
Benzoësäure.	
Sauerstoffhaltige Säuren im Allgemeinen.	
Durch Chlor oder Brom wirkende Körper.	*Durch Metall wirkende Körper.*
Chlor.	Organische Metallsalze.
Brom.	
Phosgengas.	
Gewisse Chlorüre und Bromüre.	
Benzoylchlorür u. s. w.	

Ich wiederhole, dass diese Klassifikation nicht absolut ist, so z. B. ist die Benzoësäure — E, wenn sie auf den Alkohol + E bei der Bildung des Benzoëäthers reagirt, sie ist hingegen + E in Bezug auf Salpetersäure, wenn bei der Bildung von Benzoësalpetersäure der Sauerstoff der Salpetersäure auf den Wasserstoff der Benzoësäure reagirt.

Wir werden jedoch für den Augenblick dieses Verhältniss nicht näher erörtern, wir wollen nur diese Thatsache recht ins Auge fassen, dass bei den Apomorphosen der organischen Verbindungen man eine Ausscheidung von Wasser, von Salzsäure oder von einem andern einfachen Produkte bemerkt, zu dessen Bildung zwei elektrisch verschiedene Elemente, O und H^2, oder H und *Cl* beitragen, wovon das eine von einem Körper A und das zweite von einem Körper B herrührt. Was

wird nun aus den andern Bestandtheilen, welche nach der Ausscheidung der einfachen Verbindung übrig bleiben?

Zwei Fälle können eintreten.

1. *Apomorphosen ohne Ersetzung.* — Nach Verlust des Wasserstoffs oder eines Theiles seiner Bestandtheile treten die rückständigen Elemente zu einer Verbindung zusammen.

In diesen Fall gehören z. B. die Bildung des Aldehyds durch Alkohol, die der Anhydride durch die Säuren, die des Benzins durch Benzoësäure; die Produkte von solchen Metamorphosen haben ganz andere Eigenschaften als die Körper, aus welchen sie abstammen.

Apomorphosen mit Zersetzung. — Der leere Raum, welcher durch Hinwegnahme des Wasserstoffs oder eines andern Elementes in einer Verbindung entsteht, wird ausgefüllt.

Dieser zweite Fall tritt am häufigsten ein und umfasst die bekanntesten Metamorphosen; er zeigt sich am häufigsten bei der Einwirkung des Chlors, des Broms, der Salpetersäure, der Schwefelsäure, des Ammoniaks und beinahe aller Reagentien, deren wir uns in unsern Laboratorien bedienen.

Zwei Gesetze, welche meines Erachtens die Grundlage der organischen Chemie ausmachen, drücken die Apomorphosen mit Ersetzung aus; das eine ist das *Substitutionsgesetz*, welches sich auf die Ersetzung des Wasserstoffs durch den einfachen Körper, der ihn ausgeschieden hat, bezieht; und das Gesetz der *Rückstände*, welches alle Fälle begreift, wo die Ausscheidung des Wasserstoffs durch einen schon zusammengesetzten Körper bewirkt worden ist.

Substitutionsgesetz.

Kein Chemiker, der nur irgend mit den organischen Metamorphosen vertraut ist, wird mehr in Abrede stellen, dass Chlor und Brom in einer Verbindung den Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten vertreten können. Dieser Satz, zu dessen Aufstellung so viele merkwürdige Arbeiten beigetragen haben, ist endlich durch die Schule von Giessen anerkannt worden. Die letzte Arbeit Hofmann's über die chlor- und bromhaltigen Alkaloïde (Bd. II. S. 610) reiht sich den schönen

Untersuchungen von Dumas, Regnault, Malaguti, Cahours würdig an und ergänzt so das bereits vor acht Jahren durch Laurent begonnene Werk, welches die ausgezeichnetsten französischen Chemiker seitdem fortgesetzt haben.

Gesetz der Rückstände.

Ich habe 1839, mich auf eine grosse Anzahl von Thatsachen stützend (1), behauptet, dass bei den Substitutionen eines zusammengesetzten Körpers an die Stelle eines einfachen Elementes, dieses letztere nicht blos ganz einfach austritt, sondern dass die Reaktion immer in der Art erfolgt, *dass ein Bestandtheil* (Wasserstoff) *eines der reagirenden Körper sich mit einem Bestandtheil* (Sauerstoff) *des andern Körpers verbindet, um ein Produkt zu bilden, welches ausgeschieden wird* (Wasser), *während die rückständigen Elemente in Verbindung bleiben.*

Dieses Gesetz lässt sich streng auf die Bildung der nitrohaltigen Körper, der Amide, der Aetherarten, der Salze u. s. w. anwenden. Ich kenne keine einzige Thatsache, welche ihm widerstreitet. Einige Betrachtungen über die Constitution der chemischen Verbindungen haben Mitscherlich (2) veranlasst, 1841 diesen Satz, welchen ich schon 2 Jahre früher entwickelt habe, unter einer andern Form zu erneuern.

Man kann ihm auf folgende Art eine allgemeine Form verleihen; wenn die reagirenden Körper sind:

$$[\Delta + H^2] \text{ und } [\Delta + O],$$

so hat man nach der Reaktion

$$[H^2 + O] \text{ und } [\Delta' + \Delta]$$

d. h. dass in dem Körper $[\Delta' + H^2]$ der Wasserstoff durch den Rückstand Δ ersetzt wird, oder umgekehrt, dass der Sauerstoff O in dem Körper $[\Delta + O]$ durch den Rückstand Δ' ersetzt wird.

Das Gesetz der Rückstände macht die Annahme aller hypothetischen Radikale, aller dieser erdichteten Verbindungen, auf welche die Anhänger der dualistischen Ideen ihre Ansichten gründen, vollkommen unnöthig; es stellt die Reaktionen auf eine

(1) *Ann. d. Chim. et de Phys.* T. LXXII. S. 184.
(2) Verhandlungen der Berliner Akademie, Februar 1841.

bestimmte Weise dar und erlaubt in vielen Fällen sie vorauszusehen.

Es folgt nothwendig aus diesem Gesetz, *dass wenn man unter passenden Umständen einer durch solche Rückstände gebildeten Verbindung, die Elemente, welche sich bei der Reaktion ausgeschieden hatten, zuführt, die ursprüngliche Verbindungen wieder entstehen.* Man weiss, dass die Amide in diesem Falle Ammoniak und die entsprechenden Säuren bilden, die Aetherarten, die Säuren und den Alkohol, welchen sie gebildet haben.

Diese Wiedererzeugung scheint zu beweisen, dass die Rückstände in der neuen Verbindung bis auf einen gewissen Grad die Anordnung ihrer Elemente beibehalten; wenigstens kann man behaupten, dass ein Rückstand dem andern gegenüber die Gruppirung seiner Bestandtheile beibehält, bis energische Reaktionen beide zerstören. So z. B. erzeugen alle Aetherarten in Gegenwart der gewässerten Alkalien den Alkohol und die Säuren; erhitzt man sie aber mit trockenem Aetzbaryt, so ist diese Anordnung der Elemente ohne Einfluss auf die Reaktion. Man weiss in der That, dass der Salicyläther des Holzgeistes sich in diesem Fall wie seine isomere Verbindung, die Anilsäure, zerlegt (Bd. I. S. 264).

Es frägt sich nun, ob die zusammengesetzten Rückstände, nachdem sie einen einfachen Körper ersetzt haben, auch die Stelle eines einfachen Körpers vertreten, wie z. B. das Chlor, wenn es den Wasserstoff ersetzt?

Um diese Frage zu beantworten ist es nöthig, die hauptsächlichsten Thatsachen, auf welche sich das Gesetz der Rückstände gründet, näher zu untersuchen, wir werden dann sehen, dass dieses nicht stattfindet, sondern dass zwischen beiden in Verbindung eingegangenen Körpern immer eine Theilung der Eigenschaften stattfindet, so dass das neue Produkt die chemischen Eigenschaften weder des einen noch des andern Körpers besitzt, sondern solche, welche die Mitte zwischen diesen Eigenschaften halten.

Bei dieser Gelegenheit muss ich auch die Benennungen *Paa-*

rung und *gepaarte Körper*, welche von gewissen Chemikern mehr als billig missbraucht werden, näher bestimmen. Ich werde sie künftig auf alle Substitutionen durch Rückstände anwenden um diese Erscheinungen von denjenigen zu unterscheiden, bei welchen die Ersetzungen durch einfache Körper statt finden.

Das Sättigungsgesetz, welches ich (Bd. I. S. 113) entwickelt habe, wendet sich streng auf alle Verbindungen an, welche durch solche Rückstände gebildet werden. Die Amide, die Aetherarten, die Nitroverbindungen u. s. w. werden also unter dem Namen gepaarte Verbindungen bezeichnet werden.

KLASSIFIKATION
DER
ORGANISCHEN VERBINDUNGEN
NACH IHREN CHEMISCHEN FUNKTIONEN.

- **Kohlenwasserstoffe**
 - A. *Hyperhaligenide*
 - a. *einfache*
 - b. *gepaarte*. M. s. Nitride Thionide.
- **Halide**
 - B. *Halhydrigenide*
 - C. *Hyperhydride.*
 - D. *Halhydride*
 - E. *Alkaloïdsalze*
- **Metallide**
 - A. *salinische*
 - B. *nicht salinische*
- **Oxygenide**
 - A. *Alkaloïde*
 - a. *einfache* oder Alkohole
 - b. *gepaarte*
 - α. Weinsäuren
 - β. Aetherarten
 - γ. ätherartige Anhydride
 - δ. ätherartige Amide
 - ε. Pseudoäther

- **Oxygenide**
 - B. *Aldehyde*
 - a. *einfache*
 - b. *gepaarte*. M. s. Ammonide.
 - C. *Säuren*
 - a. *einfache*
 - α. einbasische
 - β. zweibas.
 - γ. dreibasische
 - b. *gepaarte* M. s. Alkaloïde, Nitride, Ammonide, Thionide
 - D. *Gränzkörper*
 - a. *einfache*
 - b. *gepaarte*. M. s. Nitride, Thionide
 - E. *Anhydride*
 - a. *einfache*
 - b. *gepaarte*. M. s. Alkaloïde, Ammonide, Nitride
 - F. *Camphoride*
 - G. *Acetonide*
 - H. *Hydride*
 - I. *Glyceride*
 - K. *Polyoxygenide*
- **Azotide**
 - A. *Nitride*
 - a. *einfache*
 - b. *gepaarte*
 - B. *Ammonide*
 - a. *Alkaloïde*
 - b. *Säuren*
 - c. *Alkaloïdsalze*
 - d. *Amide*
 - α. neutrale
 - β. Amidsäuren
 - γ. Amidanhydr.
 - δ. Hydramide o. Amidaldehyde
 - ε. Amethane
 - e. *Alkalamide*
 - α. Cyanide
 - β. Anilide.
 - f. *Hydride*
 - g. *Hydrigenide*
- **Arsenide**
- **Phosphoride**
- **Thionide**
 - A. *Sulfüre*
 - B. *Sulfate*
 - a. *einfache*
 - b. *gepaarte*
 - C. *Sulfite*

I. KOHLENWASSERSTOFFE.

Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche durch Substitution chlor- und bromhaltige Halidgattungen bilden können (man s. weiter unten *Halide*) oder auch gepaarte Gattungen, welche die Bestandtheile der Salpetersäure oder der Schwefelsäure an der Stelle des Wasserstoffs enthalten (man s. weiter unten *Azotide*, *Thionide*).

Man kann sie eintheilen in:

A. **Hyperhaligenide.** — Kohlenwasserstoffe, welche ohne Substitution Halogen-Körper, Chlor oder Brom aufnehmen können, um chlor- oder bromhaltige Hyperhalide zu bilden.

α. Einfache Hyperhaligenide. — Die bekannten Reihen sind:

Homologe Reihe R.

C^2H^4 Aetheren (ölbildendes Gas).
C^3H^6 Pteleen?
C^4H^8 Butyren (Faraday's Quadricarbür).
C^5H^{10} Paramilen.
C^6H^{12} Oleen.
C^7H^{14} Pyrobutyren?
C^8H^{16} Naphten.
$C^{10}H^{20}$ Amilen.
$C^{12}H^{24}$ Naphtol?
$C^{16}H^{32}$ Ceten.
$C^{20}H^{40}$ Heveen.

Jeder dieser Kohlenwasserstoffe nimmt unter dem Einfluss des Chlors oder des Broms Cl^2 oder Br^2 auf.

Homologe Reihe R^{-6}.

C^6H^6 Benzen.
C^7H^8 Benzoen.
C^9H^{12} Cumen.
$C^{10}H^{14}$ Cymen.
$C^{15}H^{24}$ Paracamphen.

Diese Kohlenwasserstoffe verschlucken in der Kälte Cl^6 oder Br^6 und geben mit Schwefelsäure gepaarte Salze u. s. w.

Homologe Reihe R—[8].

C^8H^8 Cinnamen.

$C^{16}H^{24}$ Cedren.

Diese Kohlenwasserstoffe nehmen wahrscheinlich Cl^2 oder Br^2 auf.

Homologe Reihe R—[12].

$C^{10}H^8$ Naphten.

Homologe Reihe R—[16].

$C^{14}H^{12}$ Stilben.

$C^{16}H^{16}$ Retinol?

β. *Gepaarte Hyperhaligenide.* — Die einfachen Hyperhaligenide können sich mit Salpetersäure und Schwefelsäure paaren (man s. *Nitride* und *Thionide*).

B. **Halhydrigenide.** — Kohlenwasserstoffe, welche direkt HCl oder HBr aufnehmen können um chlor- oder bromhaltige *Halhydride* (künstliche Kampher) zu bilden.

Homologe Reihe R—[2].

C^9H^{16} Delalande's Campholen

$C^{10}H^{18}$ Menthen?

Homologe Reihe R—[4].

C^6H^8 Mesitylen?

$C^{10}H^{16}$ Camphen (Terpenthinöl u. s. w.)

C. **Hyperhydride.** — Kohlenwasserstoffe, wovon gewisse Chlor- oder Bromgattungen sich wie Aetherarten verhalten und durch Einwirkung der Chlorüre auf die Alkohole entstehen.

Homologe Reihe R+[2].

CH^4 Formen (Sumpfgas u. s. w.)

C^2H^6 Aceten (Löwig's Aethyl).

C^5H^{12} Valeren.

$C^{16}H^{34}$ Aethalen.

$C^{24}H^{50}$ Paraffin.

Chlorwasserstoffäther und Bromwasserstoffäther; Chloroform, Bromoform u. s. w. sind Halidgattungen, welche aus den vorhergehenden GG. abgeleitet sind.

II. HALIDE.

Die Hologenkörper Chlor, Brom, Jod, Fluor und gewisse Haloïdsalze können sich unter manchfaltigen Umständen mit den organischen Stoffen verbinden und so Körper von verschiedenen Eigenschaften bilden. Wir werden also folgende Klassen unterscheiden.

A. **Metaleptide.** — Verbindungen, in welchen die Hologenkörper den Wasserstoff ersetzen (Bd. I. S. 67) und worin sie nicht durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt werden.

Wir werden sie in unserer Klassifikation als Gattungen ansehen, welche Geschlechtern angehören, deren Normalgattungen selbst Hydrocarbonide, Oxygenide, Azotide oder Thionide seyn können.

Chlor und Brom, welche in einer Verbindung den Wasserstoff ersetzen, führen in dieselbe den elektro-negativen Charakter, welchen sie im freien Zustande besitzen, ein; und dieser Charakter prägt sich der Verbindung um so mehr ein, als die Zahl der eingetretenen Aeq. Chlor oder Brom zunimmt. Hofmann hat bewiesen, dass Chlor-Anilin $C^6(H^6Cl)N$, und Brom-Anilin $C^6(H^6Br)N$ Alkaloïde sind wie das normal-Anilin (man s. Bd. II. S. 609), aber ihre alkalischen Eigenschaften sind schon ziemlich schwach; das Doppeltchlor-Anilin $C^6(H^5Cl^2)N$, und das Doppeltbrom-Anilin besitzen noch schwächere basische Eigenschaften, und Dreifachchlor- oder Dreifachbrom-Anilin endlich besitzen gar keine alkalischen Eigenschaften mehr.

B. **Hyperhalide.** — Produkte der direkten Verbindung des Chlors oder des Broms mit Kohlenwasserstoffen oder Oxygeniden. Durch Behandeln mit Kali oder Schwefelkalium zerlegen sie sich in Chlorür oder in Bromür und in Halidgattungen; letztere sind aus dem Hyperhalidgeschlecht abgeleitet, welches sie gebildet hatte. Diese Reaktion zeigt an, dass die Aeq. Chlor und Brom, welche die Hyperhalide im Ueberschuss enthalten (in Bezug auf das G. Hyperhaligen) immer in gerader Anzahl vorkommen. Oft erfolgt die Zerlegung des Hyderhalides

schon durch Einwirkung der Hitze. In den Hyperhaliden können die Hologenkörper ebenfalls nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden.

α. **Kohlenwasserstoff-Hyperhalide.**

Homologe Reihe $R+^2$, *Doppelthyperhalid.*

C^2H^4,Cl^2 Doppeltchlor-Aetherilen (Oel des ölbildenden Gases).

C^4H^8,Cl^2 Doppeltchlor-Butyrilen (Ditetrylchlorür).

C^9H^{18},Cl^2 Doppeltchlor-Elaïlen (Elaenchlorür).

Homologe Reihe R, *Einfachhyperhalid.*

C^6H^6,Cl^6 Sechsfachchlor-Benzilen (Benzinchlorür).

C^7H^8,Cl^6 Sechsfachchlor-Benzoënilen.

Homologe Reihe $R-^6$, *Doppelthyperhalid.*

C^8H^8,Cl^2 Doppeltchlor-Cinnamilen.

Homologe Reihe $R-^8$, *Vierfachhyperhalid.*

$C^{10}H^8,Cl^4$ Vierfachchlor-Naphtessaren.

Homologe Reihe $R-^{10}$, *Doppelthyperhalid.*

$C^{10}H^8,Cl^2$ Doppeltchlor-Naphduen.

Homologe Reihe $R-^{14}$, *Doppelthyperhalid.*

$C^{14}H^{12},Cl^2$ Doppeltchlor-Stilbilen.

β. **Sauerstoffhaltige Hyperhalide.**

Homologe $R-^2O^3$, *Reihe.*

$C^7H^8O^3,Cl^4$ Vierfachchlor-Pyromucyl (gechlorter Brenzschleimsäure-Aether.)

C. **Halhydride.** — Diese Unterabtheilung umfasst die Verbindungen, welche man *künstliche Kampfer* genannt hat und welche durch Aufnahme von H*Cl* und B*r* durch Kohlenwasserstoffe gebildet werden; Chlor und Brom werden darin nicht durch salpetersaures Silberoxyd angezeigt.

Homologe Reihe R, *Doppelthalhydrid.*

$C^{10}H^{16},2HCl$ Doppeltchlor-Citrehydren (Citronenkampher).

Homologe Reihe $R-^2$, *Einfachhalydrid.*

$C^{10}H^{16},HCl$ Chlor-Terehydren (Terpenthinölkampher).

Die Halhydride zersetzen sich unter dem Einfluss des ätzenden Kalks bei einer hohen Temperatur und bilden die Kohlenwasserstoffe wieder, welche sie erzeugt hatten.

D. **Alkaloïdsalze.** — Die direkten Verbindungen der Alkaloïde mit H*Cl*, HB*r*, so wie auch mit Chlorüren, Bro-

müren u. s. w. unterscheiden sich von den vorhergehenden Klassen dadurch, dass die feuerbeständigen Alkalien das Alkaloïd schon in der Kälte abscheiden und dass sie durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden. In unserer Klassifikation haben wir die Alkaloïde und ihre Salze in dasselbe Geschlecht vereinigt, allein diese Anordnung muss verändert werden.

III. METALLIDE.

Die organischen Substanzen, welche Metalle enthalten, verhalten sich grösstentheils wie salinische Verbindungen (29) und können durch doppelte Verwandtschaft ihr Metall gegen Wasserstoff oder ein anderes Metall austauschen. Es existiren jedoch einige Körper wie die Polycyanüre und mehrere Platinverbindungen, wo dieser Austausch nicht durch die gewöhnlichen Mittel erfolgt, und wo die Metalle nicht durch die Reagenzien angezeigt werden. Wir werden also unterscheiden:

A. **Salinische Metallide.** — Sie werden immer als Gattungen angesehen werden, welche zu demselben Geschlechte gehören, wie die entsprechenden Säuren.

B. **Nicht salinische Metallide.** — Die Klassifikation dieser Körper ist viel schwerer, weil wir über die Rolle, welche die Metalle darin übernehmen, noch keine hinreichende Auskunft besitzen.

IV. OXYGENIDE.

Kohlenstoff-, *wasserstoff-* und *sauerstoffhaltige Substanzen*, welche sich bilden oder deren Bildung erfolgen könnte wenn Sauerstoff oder Oxydationsmittel auf die Kohlenwasserstoffe einwirken. Sie werden immer als die Normalgattungen eines bestimmten G. angesehen, welches ausserdem noch als abgeleitete Gattungen Verbindungen enthält, die Chlor und Brom an der Stelle des Wasserstoffs enthalten (man s. *Halide*), oder die Bestandtheile der Salpetersäure an der Stelle dieses Wasserstoffs (man s. *Azotide*), oder Schwefel und Selen an der Stelle des Sauerstoffs.

Die Körper, die man bis jetzt untersucht hat, lassen sich auf folgende Weise eintheilen:

A. **Alkoholide.** — Sie enthalten die Alkohole (73) und die Verbindungen, welche durch Paarung daraus abgeleitet sind.

a. *Einfache Alkoholide* oder Alkohole. — Wir haben sie bereits definirt.

Die Entwässerungs-Reagentien verwandeln sie in Hyperhaligenid-Kohlenwasserstoffe-R., die Oxydationskörper in Aldehyde und in einbasische Säuren RO^2.

Homologe Reihe $R+{}^2O$.

CH^4O Methol (Holzgeist).
C^2H^6O Alkohol.
$C^5H^{12}O$ Amylol (Kartoffelfuselöl).
$C^{16}H^{32}O$ Aethal.

Nach den neuen Analysen von Lewy würde das Cerosie, welches ich den Alkoholen beigezählt hatte, diese Zusammensetzung nicht besitzen.

b. *Gepaarte Alkoholide.* — Die einfachen Alkohole unterliegen leicht als sehr wasserstoffreiche Körper der Einwirkung der Oxydationsmittel und im Allgemeinen solcher Reagentien. welche den Wasserstoff hinwegnehmen können. So wie das Chlor immer anfängt ihnen H^2 zu entziehen, so verbindet sich auch der Sauerstoff der Säuren immer mit diesem Wasserstoff um Wasser zu bilden und die übrigen Elemente bleiben in Verbindung:

Wir werden demnach unterscheiden:

α. Weinsäuren. — Sie sind einbasisch, wenn sie durch Paarung von 1 Aeq. einer zweibasischen Säure mit 1 Aeq. Alkohol gebildet werden. Uebrigens bilden die einbasischen Säuren nur neutrale Aetherarten. Kocht man sie mit Kali, so entbinden sie den einfachen Alkohol wieder.

Homologe Reihe RO^3.

$C^2H^4O^3$ Carbomethylat.
$C^3H^6O^3$ Carbovinat.

$C^6H^{12}O^3$ Carbamilat.

$C^{17}H^{34}O^3$ Carbocetat.

Homologe Reihe $R-{}^2O^4$.

$C^4H^6O^4$ Oxalovinat.

$C^7H^{12}O^4$ Oxalamilat.

Homologe Reihe $R-{}^4O^4$.

$C^{12}H^{20}O^4$ Camphovinat.

Homologe Reihe $R-{}^2O^6$.

$C^5H^8O^6$ Tartromethylat.

$C^6H^{10}O^6$ Tartrovinat.

$C^9H^{16}O^6$ Tartramilat.

(Man s. auch die Thionide.)

Bezeichnet man den Rückstand $C^2H^6O-H^2$ durch *Ae*, so kann man die Aetherweinsäure auf folgende Weise ausdrücken:

Weinsäure $C^4H^6O^6$.

Aetherweinsäure $C^4H^6\left\{\begin{matrix}O^5\\ Ae.\end{matrix}\right.$

oder umgekehrt, wenn man durch T den Rückstand der Weinsäure, $C^4H^6O^6$ — O ausdrückt, so hat man:

Alkohol C^2H^6O.

Aetherweinsäure $C^2\left\{\begin{matrix}H^4\\ T\end{matrix}\right\}O$.

Wenn die fehlenden Bestandtheile des Wassers H^2O unter günstigen Umständen zugeführt werden, so zerlegt sich die Aetherweinsäure wieder in Alkohol und in Weinsäure.

β. Neutrale Aetherarten. — Die Bildung und die Constitution dieser Körper ist denen der Weinsäure vollkommen ähnlich. Allein die neutralen Aether röthen Lackmus nicht, verflüchtigen sich ohne Zersetzung, wenn die Säuren, aus welchen sie abgeleitet sind, selbst flüchtig sind, und zersetzen die kohlensauren Salze nicht. Mehrere unter ihnen können den Wasserstoff gegen Metall austauschen; allein die Verbindungen welche auf diese Weise entstehen, sind nicht beständig und zerstören sich gewöhnlich bei Berührung mit Wasser.

Die Zusammensetzung der neutralen Aether hängt ganz von dem basischen Vermögen der Säuren ab, durch welche sie gebildet werden. Betrachtet man das früher erwähnte Sättigungsgesetz $S = \Sigma - 1$, so sieht man, dass das Zusammensetzungsge-

setz, welches ich Bd. I. S. 365 aufgestellt habe, aus ersterem nothwendig folgt. Man kann diese Zusammensetzung der Aetherarten auf folgende Weise ausdrücken, indem man die Paarungen berücksichtigt.

Ameisensäure (einbasisch)	CH^2O^2.
Ameisenäther (einalkoholisch)	$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\ Ae.\end{matrix}\right\}$
Oxalsäure (zweibasisch)	$C^2H^2O^4$.
Oxaläther (doppeltalkoholisch)	$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\ Ae^2.\end{matrix}\right\}$
Citronensäure (dreibasisch)	$C^6H^8O^7$.
Citronenäther (dreialkoholisch)	$C^6H^8\left\{\begin{matrix}O^4\\ Ae^3.\end{matrix}\right\}$

Diese Notation lässt sich, wie natürlich, auf alle Aetherarten anwenden; diese Körper entsprechen den Amiden, welche wir weiter unten beschreiben werden.

Durch Einwirkung von kochendem Kali bilden sie den einfachen Alkohol wieder.

Homologe Reihe RO^2.

$C^2H^4O^2$ Formomethol.
$C^3H^6O^2$ Formalkohol — Acemethol.
$C^4H^8O^2$ Acetalkohol.
$C^5H^{10}O^2$ Butyromethol.
$C^6H^{12}O^2$ Butyralkohol.
$C^7H^{14}O^2$ Acetamylol — Caprometho l — Valeralkohol.
$C^8H^{16}O^2$ Capronalkohol.
$C^9H^{18}O^2$ Caprylomethol.
$C^{10}H^{20}O^2$ Valeralkohol — Caprylalkohol.
$C^{12}H^{24}O^2$ Capralkohol.
$C^{15}H^{30}O^2$ Cocinalkohol.
$C^{16}H^{32}O^2$ Myristalkohol.
$C^{18}H^{36}O^2$ Aethalalkohol — Margarimethol.
$C^{19}H^{38}O^2$ Margaralkohol.
$C^{20}H^{40}O^2$ Stearimethol — Anamirtalkohol.
$C^{21}H^{42}O^2$ Stearalkohol.

Homologe Reihe $R-^2O^2$.

$C^{12}H^{22}O^2$ Campholalkohol.

Homologe Reihe $R-^8O^2$.

$C^8H^8O^2$ Benzomethol.

$C^9H^{10}O^2$ Benzalkohol.
$C^{11}H^{14}O^2$ Cumimethol.
$C^{12}H^{16}O^2$ Cuminalkohol.

Homologe Reihe $R-^{10}O^2$.

$C^{11}H^{12}O^2$ Cinnalkohol.

Homologe Reihe $R-^6O^3$.

$C^7H^8O^3$ Pyromucalkohol.

Homologe Reihe $R-^8O^3$.

$C^8H^8O^3$ Salimethol.
$C^9H^{10}O^3$ Salialkohol — Anisomethol.
$C^{10}H^{12}O^3$ Anisalkohol.

Homologe Reihe $R-^4O^4$.

$C^9H^{14}O^4$ Terebalkohol.

Homologe Reihe $R-^8O^4$.

$C^{11}H^{14}O^4$ Veratralkohol.

bb. *Doppeltalkoholische Aether.*

Homologe Reihe RO^3.

$C^3H^6O^3$ Carbomethol.
$C^5H^{10}O^3$ Carbalkohol.

Homologe Reihe $R-^2O^4$.

$C^4H^6O^2$ Oxamethol.
$C^6H^{10}O^4$ Oxalkohol — Succimethol.
$C^8H^{14}O^4$ Succinalkohol — Adipomethol.
$C^9H^{16}O^4$ Pimelimethol — Pyrotartralkohol.
$C^{10}H^{18}O^4$ Suberimethol.
$C^{12}H^{22}O^4$ Oxamylol — Suberalkohol.
$C^{14}H^{26}O^4$ Sebalkohol.

Homologe Reihe $R-^4O^4$.

$C^8H^{12}O^4$ Fumaralkohol.
$C^9H^{14}O^4$ Citraconalkohol.
$C^{12}H^{20}O^4$ Camphomethol.
$C^{14}H^{24}O^4$ Camphalkohol.

Homologe Reihe $R-^{10}O^4$.

$C^{12}H^{14}O^4$ Phtalalkohol.

Homologe Reihe $R-^2O^8$.

$C^8H^{14}O^8$ Mucimethol.
$C^{10}H^{18}O^8$ Muccalkohol.

cc. *Dreialkoholische Aether.*

Homologe Reihe $R-^6O^6$.

$C^{12}H^{18}O^6$ Aconitalkohol.

Homologe Reihe $R-^4O^7$.

$C^{12}H^{20}O^7$ Citralkohol.

γ. *Aether-Anhydride.* — Sie entsprechen den einfachen Anhydriden und den Amid-Anhydriden. Durch kochendes Kali erzeugen sie den einfachen Alkohol wieder. Bis jetzt kenne ich nur ein einziges Beispiel und diess ist Fehlings Alkosuccinol $C^6H^8O^3$.

Man hat offenbar:

Bernstein-Anhydrid — oder wasserfreie Bernsteinsäure $C^4H^4O^3$

„ „ Amid oder Succinidam $C^4H^4 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ Am \end{matrix} \right\}$.

„ „ Aether oder Alkosuccinol $C^4H^4 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ Ae \end{matrix} \right\}$.

δ. *Aether-Amide* oder *Amethane.* Man sehe weiter unten *Azotide.*

ε. *Pseudoäther.* — Ich nenne so die Substanzen, welche man unrichtiger Weise Aether genannt hat (Aethyloxyd, Methyloxyd u. s. w.). Sie schliessen sich an die eigentlichen Aether blos durch einige Eigenschaften an.

Die Pseudoäther enthalten die Bestandtheile von 2 Aeq. eines Alkohols weniger 1 Aeq. Wasser; es sind also Homodesmide:

$$\underbrace{\text{Alkohol} = 2 \text{ vol.}}_{C^2H^6O} \qquad \underbrace{\text{Aether} = 2 \text{ vol.}}_{C^4H^{10}O = 2[C^2H^6O] - H^2O.}$$

Man kann sie als gepaarte Alkohole betrachten in welchem O durch den Rückstand $C^2H^6O - H^2 = Ae$ auf folgende Art ersetzt ist;

Alkohol C^2H^6O.

Pseudoäther C^2H^6Ae.

Man kann in der That annehmen, dass unter den Umständen, wo sich diese Körper bilden, der Wasserstoff von 1 Aeq. Alkohol auf den Sauerstoff eines andern Aeq. reagirt, während die rückständigen Elemente in Verbindung bleiben. Die Reaktionen der Pseudoäther scheinen übrigens diese Ansicht

zu unterstützen. Diese Körper werden nämlich nicht durch Kali angegriffen, wie die eigentlichen Aetherarten und man begreift leicht, dass dem also seyn muss, weil ein Alkali, nachdem es der Verbindung die Bestandtheile des Wassers H^2O zugeführt hätte, keine Säure fände, um sich mit ihr zu verbinden, wie diess bei den eigentlichen Aetherarten der Fall ist. Allein die Pseudoäther können unter anderen Umständen den Alkohol wieder bilden; so z. B. wenn man den Pseudoäther in concentrirter Schwefelsäure auflöst und durch kohlensauren Baryt sättigt, erhält man Sulfovinat, wie mit Alkohol, und dieses Sulfovinat entbindet unter dem Einfluss des Kali's den Alkohol wieder. Es folgt auch aus den Versuchen von Malaguti, dass der Pseudoäther, $C^4H^{10}O$, Aldehyd C^2H^4O und Chloral $C^2(HCl^3)O$ bilden kann, wie der Alkohol; derselbe Chemiker hat gezeigt, dass die Ueberchlorgattung $C^4Cl^{10}O$ sich in der Hitze in Ueberchlor-Aldehyd C^2Cl^4O und in Ueberchlor-Kohlenstoff C^2Cl^6 zerlegt, was ebenfalls beweist, dass die Pseudoäther Homodesmide sind.

Homologe Reihe $R+{}^2O$.

C^2H^6O Mether.
$C^4H^{10}O$ Aether.
$C^{10}H^{22}O$ Amyläther.

Einem jeden von diesen Geschlechtern entsprechen Schwefelgattungen, Chlorgattungen u. s. w. Diese homologe Reihe ist mit der Reihe der einfachen Alkohole isomer; allein in Betracht ihrer Bildung kann sie nur in den geraden Stufen C^2, C^4, C^6, C^8 . . . u. s. w. Glieder enthalten.

B. **Aldehyde.** — Sauerstoffhaltige Verbindungen, welche direkt O aufnehmen können ohne Wasserstoff zu verbrennen, um sich in Säuren zu verwandeln.

a. *Einfache Aldehyde.* — Unter gewissen Umständen können sie Wasserstoff gegen Metall austauschen, wie die eigentlichen Säuren; sie röthen aber Lackmus nicht, zersetzen die Carbonate nicht und bilden keine Aetherverbindungen. Chlor greift ihren Wasserstoff an und ersetzt ihn Aeq. gegen Aeq.

Ein anderer Charakter, welcher einer grossen Anzahl von Aldehyden angehört, ist Homodesmide, oder durch Vereinigung mehrerer Atome gebildete polymere Verbindungen zu bilden.

Homologe Reihe RO.

C^2H^4O	Acetol (Aldehyd).
C^4H^8O	Butyral.
$C^{10}H^{20}O$	Menthol (festes Münzöl, Rautenöl)?
$C^{16}H^{32}O$	Cetin.
$C^{19}H^{38}O$	Cerin oder Bienenwachs.
$C^{24}H^{48}O$	Cerosie (Lewy).

Homologe Reihe $R-^2O$.

C^3H^4O	Acrolein.
C^5H^8O	Pyrogaïol ([1]).
$C^8H^{14}O$	Suberon?

Homologe Reihe $R-^8O$.

C^7H^6O	Benzoïlol (Benzoïlhydrür).
$C^{10}H^{12}O$	Cuminol.
$C^{26}H^{44}O$	Cholesterin.

Homologe Reihe $R-^{10}O$.

C^9H^8O	Cinnamol (Zimmtöl).

Homologe Reihe $R-^8O^2$.

$C^6H^4O^2$	Chinoyl oder Chinon.
$C^7H^6O^2$	Salicylol oder Salicylhydrür.
$C^8H^8O^2$	Anisyl oder Anisylhydrür.
$C^{10}H^{12}O^2$	Eugenol — Santonin?

Homologe Reihe $R-^{14}O^2$.

$C^{10}H^6O^2$	Naphtalol.

Homologe Reihe $R-^{16}O^2$.

$C^{14}H^{12}O^2$	Benzoïn.

b. *Gepaarte Aldehyde.* — Ammoniak reagirt auf den Sauerstoff gewisser Aldehyde um Wasser zu bilden, während die übrigen Bestandtheile in Verbindung bleiben; Blausäure verhält sich auf eine ähnliche Weise.

Wir werden bei Gelegenheit der Ammonide auf diese Produkte zurückkommen.

(1) Vielleicht sind das Pyrogaïol und das Suberon Anhydride; ihre Reaktionen sind noch nicht gehörig untersucht worden.

C. **Säuren.** — Substanzen, welche Wasserstoff enthalten, der gegen Metalle ausgetauscht werden kann, welche Lackmus röthen, die kohlensauren Salze unter Brausen zersetzen und Aetherverbindungen bilden können.

a. *Einfache Säuren.* — Hieher gehören die meisten durch die Vegetation gebildeten Säuren, so wie auch diejenigen, welche man durch Oxydationsmittel erzeugt.

α. Einbasische Säuren. In diesen Säuren kann nur ein einziges Aeq. Wasserstoff gegen Metall ausgetauscht werden, sie liefern keine Weinsäuren, sondern nur neutrale Aether. Sie bilden auch keine Amidsäuren. Sie entstehen im Allgemeinen durch direkte Verbindung des Sauerstoffs mit den Aldehyden.

Homologe Reihe RO^2.

		Siedpunkt	berechnet (1).
CH^2O^2	Formiat	100° Bineau	100°.
$C^2H^4O^2$	Acetat	120° Dumas	120°.
$C^3H^6O^2$	Metacetonat	?	140°.
$C^4H^8O^2$	Butyrat	164° Pelouze	160°.
$C^5H^{10}O^2$	Valerat	175° Dumas und Stass	180°.
$C^6H^{12}O^2$	Caprat	202° Fehling	200°.
$C^8H^{16}O^2$	Caprylat	240° Fehling	240°.
$C^{10}H^{20}O^2$	Caprat.		
$C^{12}H^{24}O^2$	Laurat.		
$C^{13}H^{26}O^2$	Cocinat.		
$C^{14}H^{28}O^2$	Myristat.		
$C^{16}H^{32}C^2$	Aethalat.		
$C^{17}H^{34}O^2$	Margarat.		
$C^{18}H^{36}O^2$	Anamirtat.		
$C^{19}H^{38}O^2$	Stearat.		

Unter allen homologen Reihen ist die der vorhergehenden Säuren unstreitig die am besten bestimmte.

Homologe Reihe $R-^2O^2$.

$C^3H^4O^2$ Acrylat.

(1) Ich habe hier von einem Siedpunkt auf den andern für je CH^2 eine Differenz von 20° angenommen, welche sich aus meinen Versuchen über die Kohlenwasserstoffe ergibt.

$C^6H^{10}O^2$ Pyroterebat.
$C^{10}H^{18}O^2$ Campholat.
$C^{17}H^{32}O^2$ Butyroleat?

Homologe Reihe $R-^8O^2$.

$C^7H^6O^2$ Benzoat.
$C^{10}H^{12}O^2$ Cuminat.

Homologe Reihe $R-^{10}O^2$.

$C^8H^6O^2$ Dracylat?
$C^9H^8O^2$ Cinnamat.

Homologe Reihe $R-^4O^3$.

$C^6H^8O^3$ Gaïat (Thierry's Gaïacinsäure).

Homologe Reihe $R-^6O^3$.

$C^5H^4O^3$ Pyromucat. — Pyromeconat.

Homologe Reihe $R-^8O^3$.

$C^7H^6O^3$ Salicylat.
$C^8H^8O^3$ Anisat.

Homologe Reihe $R-^{10}O^3$.

$C^9H^8O^3$ Coumarat.

Homologe Reihe $R-^{14}O^3$.

$C^{10}H^6O^3$ Naphtalat.

Homologe Reihe $R-^{16}O^3$.

$C^{14}H^{12}O^3$ Benzilat.

Homologe Reihe $R-^4O^4$.

$C^7H^{10}O^4$ Terebat.
$C^{20}H^{36}O^4$ Lithofellat.

Homologe Reihe $R-^8O^4$.

$C^9H^{10}O^4$ Veratrat.

Homologe Reihe $R-^{10}O^5$.

$C^{10}H^{10}O^5$ Opianat.

Homologe Reihe $R-^{14}O^{12}$.

$C^{20}H^{26}O^{12}$ Amygdalat.

β. Zweibasische Säuren. — Sie können zwei Aeq. Wasserstoff gegen Metall austauschen, zwei Ammoniaksalze, eine Weinsäure, einen neutralen doppeltalkoholischen Aether, eine Amidsäure und ein neutrales Doppelt-Amid bilden.

Homologe Reihe RO^3.

CH^2O^3 Carbonat.
$C^{14}H^{28}O^3$ Oenanthat.

Homologe Reihe RO^4.

$C^{14}H^{28}O^4$ Azoleat.

Homologe Reihe $R-^2O^4$.

$C^2H^2O^4$ Oxalat.

$C^4H^6O^4$ Succinat.

$C^5H^8O^4$ Pyrotartrat.

$C^6H^{10}O^4$ Adipat.

$C^7H^{12}O^4$ Pimelat.

$C^8H^{14}O^4$ Suberat.

$C^{10}H^{18}O^4$ Sebat.

Homologe Reihe $R-^4O^4$.

$C^4H^4O^4$ Maleat — Fumarat.

$C^5H^6O^4$ Citraconat — Lipat.

$C^{10}H^{16}O^4$ Camphorat.

Homologe Reihe $R-^6O^4$.

$C^4H^2O^4$ Mellat.

Homologe Reihe $R-^8O^4$.

$C^6H^4O^4$ Anilat.

Homologe Reihe $R-^{10}O^1$.

$C^8H^6O^4$ Phtalat.

Homologe Reihe $R-^8O^5$.

$C^5H^2O^5$ Croconat.

$C^6H^4O^5$ Comenat.

Homologe Reihe RO^6.

$C^6H^{12}O^6$ Lactat.

Homologe Reihe $R-^2O^6$.

$C^3H^4O^6$ Mesoxalat.

$C^4H^8O^6$ Tartrat — Paratartrat.

$C^7H^{12}O^6$ Chinat.

Homologe Reihe $R-^4O^6$.

$C^6H^8O^6$ Pyruvat.

Homologe Reihe $R-^{10}O^6$.

$C^{10}H^{10}O^6$ Hemipinat.

Homologe Reihe $R-^2O^8$.

$C^6H^{10}O^8$ Mucat — Saccharat.

γ. Dreibasische Säuren. — Sie können 3 Aeq. Wasserstoff gegen Metall austauschen, einen dreialkoholischen neutralen Aether bilden und wahrscheinlich eine oder zwei Wein-

säuren. Durch Verlust der Bestandtheile von CO^2 verwandeln sie sich in zweibasische Säuren.

Homologe Reihe $R-^6O^6$.

$C^6H^6O^6$ Aconitat.

Homologe Reihe $R-^4O^7$.

$C^6H^8O^7$ Citrat.

Homologe Reihe $R-^{10}O^7$.

$C^7H^4O^7$ Meconat.

b. *Gepaarte Säuren.* — Der Sauerstoff der einfachen zweibasischen Säuren kann durch wasserstoffhaltige Körper, wie Ammoniak, Alkohol u. s. w. angegriffen werden und Wasser bilden, während *Am* und *Ae* an der Stelle dieses Sauerstoffs zurückbleiben. Man hat dann z. B. für Oxalsäure:

Einfache Oxalsäure $C^2H^2O^4$.

Gepaarte „ $\begin{cases} \text{Amidsäure } C^2H^2\begin{Bmatrix} O^3 \\ Am \end{Bmatrix} \\ \text{Aethersäure } C^2H^2\begin{Bmatrix} O^3 \\ Ae \end{Bmatrix} \end{cases}$

Die einbasischen Säuren geben keine gepaarten Säuren, sondern nur neutrale gepaarte Körper (Amide oder Aetherarten).

Auf eine ähnliche Weise kann auch der Wasserstoff der einfachen Säuren im Allgemeinen durch den Sauerstoff der Schwefelsäure, der Salpetersäure u. s. w. angegriffen werden, und es bilden sich dann andere gepaarte Säuren. In dem Falle der Schwefelsäure, welche zweibasisch ist, verändert sich die Basicität ($S = \Sigma - 1$) und eine einbasische Säure gibt dann eine zweibasische gepaarte Säure (Benzoëschwefelsäure, Essigschwefelsäure u. s. w.); erfolgt aber die Paarung durch Salpetersäure, welche einbasisch ist, so bleibt das basische Vermögen der gepaarten Säure dem der einfachen Säure gleich (man s. *Alkoholide, Nitride, Ammonide, Thionide*).

D. **Gränzkörper.** — Diese Körper stehen in der Mitte zwischen den einbasischen Säuren und den vollkommen neutralen Körpern; sie bilden mit vielen Metallen einbasische Salze; allein sie röthen Lackmus nicht, brausen mit den kohlensauren Salzen nicht auf und bilden keine Aetherverbindung. Wenn sie sich durch Aufnahme von O in eigentliche

Säuren verwandeln könnten, so würde ich sie zu den Aldehyden stellen. Sie befolgen bei ihrer Paarung die Gesetze der neutralen Körper.

a. *Einfache Gränzkörper.* — Kali löst sie auf. Sie scheinen der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure zu widerstehen und scheinen keine Anhydride zu geben.

Homologe Reihe $R-{}^{6}O$.

C^6H^6O Phenat.

C^7H^8O Anisol oder Dracol?

Homologe Reihe $R-{}^{6}O^2$.

$C^7H^8O^2$ Gaïacil.

Homologe Reihe $R-{}^{12}O^2$.

$C^{14}H^{16}O^2$ Creosot.

Im Allgemeinen nehmen diese Körper einen bestimmt sauren Charakter an, wenn eine gewisse Menge Wasserstoff durch Chlor oder Brom darin vertreten wird; jedoch scheinen die Halidgattungen keine Aetherverbindungen einzugehen.

b. *Gepaarte Gränzkörper.* — Die neutralen Gränzkörper geben mit Salpetersäure und Schwefelsäure gepaarte Verbindungen (man s. Nitride und Thionide).

E. **Anhydride.** — Man nennt so neutrale Substanzen, welche aus Säuren durch Ausscheidung von H^2O abgeleitet sind, und welche diese Säuren oder ihre Salze durch Einwirkung von Kali bei einer hohen Temperatur wieder bilden können.

Einfache Anhydride. — Man erhält sie im Allgemeinen durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf die Säuren; die Anwendung dieses Körpers ist besonders bei der Zersetzung der einbasischen Säuren nöthig, welche das Wasser nur mit der grössten Schwierigkeit abgeben, während die zweibasischen Säuren sich schon durch eine einfache Destillation zersetzen.

α. Den einbasischen Säuren entsprechende Anhydride.

Homologe Reihe $R-{}^{2}O$.

CO Kohlenoxyd (Formyl-Anhydrid).

C^5H^8O Pyrogaïol?

$C^6H^{10}O$ Pteleol?
$C^8H^{14}O$ Suberon?
$C^{17}H^{32}O$ Pyromargarol.
$C^{19}H^{36}O$ Pyrostearol.

Das Kohlenoxyd nimmt unter dem Einfluss des Chlors Cl^2 auf; die andern Substanzen werden sich auf eine ähnliche Weise verhalten, wenn sie mit diesem Gas wirklich homolog sind.

β. Den zweibasischen Säuren entsprechende Anhydride.

Homologe Reihe $R-{}^2O^2$.

CO^2 Kohlensäure-Anhydrid.
$C^{14}H^{26}O^2$ Oenanthid.

Homologe Reihe $R-{}^4O^3$.

$C^4H^4O^3$ Succinid.

Homologe Reihe $R-{}^6O^3$.

$C^4H^2O^3$ Maleid.
$C^5H^4O^3$ Citraconid.
$C^{10}H^{14}O^3$ Camphorid.

Homologe Reihe $R-{}^{12}O^3$.

$C^8H^4O^3$ Phtalid.

Homologe Reihe $R-{}^{10}O^4$.

$C^7H^4O^4$ Gallid.

Homologe Reihe $R-{}^2O^5$.

$C^6H^{10}O^5$ Lactacid.

Homologe Reihe $R-{}^4O^5$.

$C^4H^4O^3$ Tartrid.

γ. Doppeltanhydride, entstanden durch Austreten von $2H^2O$ aus einer zweibasischen Säure.

Homologe Reihe $R-{}^4O^4$.

$C^6H^8O^4$ Lactid.

b. *Gepaarte Anhydride.* — Sie verhalten sich zu den einfachen Anhydriden wie die gepaarten Säuren zu den einfachen Säuren. Ich habe schon von den Aetheranhydriden S. 644 gesprochen, ich werde gleich die Amid- und Nitro-Anhydride besprechen.

F. **Camphoride.** — Neutrale flüchtige Körper, welche mit den vorhergehenden einige Aehnlichkeit besitzen und im Allgemeinen durch Verbindung der Bestandtheile des Was-

sers mit den Hydrocarbüren entstehen. Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure verwandeln sie sich in Kohlenwasserstoffe. Sie umfassen die sogenannten *Campherarten.*

Homologe Reihe RO.

$C^{10}H^{20}O$ Menthol.

Homologe Reihe $R-^{2}O$.

$C^{10}H^{18}O$ Borneol.

Homologe Reihe $R-^{4}O$.

$C^{10}H^{16}O$ Camphol (Laurineencampher).

$C^{15}H^{26}O$ Cubebol (Cubebencampher).

Homologe Reihe $R-^{6}O$.

$C^{10}H^{14}O$ Carvacrol?

$C^{16}H^{26}O$ Cedrol (festes Cedrenöl).

Homologe Reihe RO^{2}.

$C^{10}H^{20}O^{2}$ Terebol.

Homologe Reihe $R-^{10}O^{2}$.

$C^{10}H^{10}O^{2}$ Sassafrol.

G. **Acetonide.** — Die Kalksalze gewisser einbasischer Säuren verwandeln sich beim Erhitzen in Carbonate und entbinden flüchtige Oele. Das Aceton, der Typus dieser Verbindungen, entspringt aus der Zersetzung von 2 Aeq. Essigsäure, weniger CO^{2} und $H^{2}O$; durch Einwirkung oxydirender Körper (Chromsäure) kann es wieder 1 Aeq. Essigsäure bilden.

Homologe Reihe RO.

$C^{3}H^{6}O$ Aceton.

$C^{7}H^{14}O$ Butyron.

$C^{9}H^{18}O$ Valeron.

Homologe Reihe $R-^{16}O$.

$C^{13}H^{10}O$ Benzon.

$C^{14}H^{12}O$ Hydrobenzil?

H. **Hydride.** — Durch Einwirkung der Reduktionsmittel auf die Aldehyde gebildete Körper, in welchen H^{2} durch Oxydationsmittel hinweggenommen werden kann, wodurch sich wieder Aldehyde bilden.

Homologe Reihe $R-^{6}O^{2}$.

$C^{6}H^{6}O^{2}$ Pyrochinol

$C^{7}H^{8}O^{2}$ Saligenin.

Homologe Reihe $R-^{14}O^4$.

$C^{12}H^{10}O^4$ Grünes Hydrochinon.

Diese letzte Reihe besteht aus Homodesmiden.

I. **Glyceride.** — Neutrale, fette Körper, welche bei der Verseifung Glycerin geben.

K. **Polyoxygenide.** — Diese noch unbestimmte Klasse begreift die feuerbeständigen, sehr sauerstoffhaltigen Substanzen, welche sich leicht durch Einwirkung der Fermente zerlegen. Hierher gehören der Zucker, der Gerbstoff, das Salizin, das Phlorizin u. s. w. Substanzen, wovon man noch keine homologen Verbindungen kennt. Diese Körper reagiren neutral; sie besitzen jedoch die Eigenschaft einen Theil ihres Wasserstoffs gegen gewisse Metalle, und besonders gegen Blei, auszutauschen. Allein sie bilden keine Aetherverbindungen.

V. AZOTIDE.

Stickstoffhaltige Substanzen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Ammoniaks entstehen. Man kann sie in zwei Klassen eintheilen.

A. **Nitride.** — Durch Einwirkung der Salpetersäure gebildete Substanzen, welche sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen entzünden.

a. *Einfache Nitride.* — Sie begreifen die salpetersauren Alkaloïde, und im Allgemeinen die direkten Verbindungen der Salpetersäure mit andern Körpern ohne Ausscheidung von Wasser.

Salpetersäure NHO^3 verbindet sich direkt mit den Alkaloïden um Salze zu bilden, welche dem salpetersauren Ammoniak entsprechen. Schwefelsäure scheidet selbst die Salpetersäure aus.

Man wird wahrscheinlich die Verbindung des Stickoxydes mit Fenchelöl den einfachen Nitriden beizählen müssen.

b. *Gepaarte Nitride.* — Wenn Salpetersäure NHO^3 auf wasserfreie Körper einwirkt, so entzieht sie ihnen H^2, um Wasser zu bilden, während die übrigbleibenden Bestandtheile, $NHO^3 - O = NHO^2$ in Verbindung bleiben; man kann also

nicht behaupten, dass die salpetrigen Dämpfe $NO^2 = X$ den Wasserstoff ersetzen; und, wenn ich in meiner Klassifikation diese letztere Notation angewandt habe, so bin ich nur einem Gebrauche treu geblieben, den ich im Grunde nicht billigen konnte.

Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure. Betrachtet man mein Sättigungsgesetz für die gepaarten Körper, so sieht man, dass diese Säure durch Paarung mit einem neutralen Körper einen neutralen Körper bilden muss; man weiss in der That, dass man mit Salpetersäure und Alkohol keine Aethersalpetersäure, ähnlich der Aetherschwefelsäure, hat bilden können, und während 1 Aeq. Alkohol durch Paarung mit Schwefelsäure eine einbasische Säure liefert, so gibt er durch Paarung mit Salpetersäure einen neutralen Körper, wie der Alkohol selbst.

Die Kohlenwasserstoffe bilden ebenfalls durch Paarung mit Salpetersäure neutrale gepaarte Körper; ebenso bleiben die einbasischen Körper einbasisch, die zweibasischen zweibasisch u. s. w. Also verändert die Paarung mit Salpetersäure die Basicität der Körper nicht, und diess hat mich bewogen, die nitrohaltigen Körper mit den entsprechenden Normalgattungen in demselben Geschlechte zu vereinigen. Allein ich wiederhole, dass H^2 eigentlich durch NHO^2 dem Rückstand der Bestandtheile der Salpetersäure zersetzt wird. Ich habe weiter oben ein sehr merkwürdiges Beispiel dieser Umsetzungsart angeführt.

Die Wiedererzeugung der ursprünglichen Verbindungen durch die gepaarten Nitride bietet einige Schwierigkeiten dar, wegen dem oxydirenden Einfluss, welchen der Rückstand auf den Kohlenstoff und den Wasserstoff der organischen Verbindungen auszuüben vermag; man kennt die Umstände noch nicht, welche dieser Wiedererzeugung am günstigsten sind. Nitro-Alkohol und Nitro-Methol (Millon's Salpetersäure-Aether und salpetersaures Methylen) erzeugen durch Einwirkung von wässrigem Kali den Alkohol wieder; allein die nitrohaltigen Körper, welche höhere Stufen einnehmen, widerstehen diesem Reagens und sind viel beständiger; es ist mir jedoch gelungen,

normal-Naphtalen zu bilden, indem ich Nitro-Naphtalen über dunkelrothglühenden Kalk leitete.

Durch weingeistiges Kali werden die nitrohaltigen Körper viel besser angegriffen; aber dann scheinen die Bestandtheile des Alkohols auch an der Reaktion Theil zu nehmen, wenigstens ist diess bei der Bildung des Azobenzids durch Nitro-Benzen der Fall (Hofmann). Diese Körper werden auch durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium angegriffen und verwandeln sich dann in Ammonide.

B. **Ammonide.** — Wie alle stickstoffhaltigen Substanzen liefern sie Ammoniak, wenn man sie durch Kalihydrat behandelt; man könnte sie alle als gepaarte Verbindungen ansehen, welche den Rückstand $NH^3 - H^2 = Am$ an der Stelle von O enthalten; allein es wäre bis jetzt noch vorzeitig, das Prinzip der Rückstände auf alle stickstoffhaltigen Körper anzuwenden, weil man dadurch zu der Annahme von zahlreichen hypothetischen Verbindungen geführt würde.

a. *Alkaloïde.* — Sie verbinden sich direkt mit den Säuren ohne Wasser auszuscheiden. Das Ammoniak ist der Typus der Alkaloïde.

α. Sauerstofffreie Alkaloïde. — Sie sind im Allgemeinen ohne Zersetzung flüchtig; mehrere unter ihnen sind flüssig.

Homologe Reihe $R-^1N$.

$C^8H^{15}N$ Conin.

Homologe Reihe $R-^3N$.

C^5H^7N Nicotin.

Homologe Reihe $R-^5N$.

C^5H^7N Anilin.

C^5H^5N Seminaphtalidam?

Homologe Reihe $R-^{11}N$.

C^9H^7N Chinolin?

$C^{10}H^9N$ Naphtalidam.

Homologe Reihe $R-^2N^2$.

$C^4H^6N^2$ Sinamin.

β. Sauerstoffhaltige oder schwefelhaltige Alkaloïde. — Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die basischen Eigenschaften nehmen darin ab, so wie der Sauerstoff zunimmt.

Homologe Reihe $R-^{13}NO^3$.

$C^{13}H^{13}NO^3$ Cotarnin.

Homologe Reihe $R-^{15}NO^3$.

$C^{17}H^{19}NO^3$ Piperin.

Homologe Reihe $R-^{17}NO^3$.

$C^{18}H^{19}NO^3$ Morphin.

Homologe Reihe $O-^{21}NO^7$.

$C^{23}H^{25}NO^7$ Narcotin.

Homologe Reihe $R+^2N^2O$.

CH^4N^2O Harnstoff.

Homologe Reihe RN^2S.

$C^4H^8N^2S$ Thiosinamin.

Homologe Reihe $R-^2N^2O$.

$C^7H^{12}N^2O$ Sinapolin.

Homologe Reihe $R-^{16}N^2O$.

$C^{20}H^{24}N^2O$ Cinchonin.

Homologe Reihe $R-^{16}N^2O^2$.

$C^{20}H^{24}N^2O^2$ Chinin.

Homologe Reihe $R-^{18}N^2O^4$.

$C^{23}H^{28}N^2O^4$ Cinchovatin.

Homologe Reihe $R-^{20}N^2O^4$.

$C^{23}H^{26}N^2O^4$ Brucin.

Homologe Reihe $R-^2N^4O^2$.

$C^3H^4N^4O^2$ Ammelid.

Homologe Reihe $R-^6N^4O^2$.

$C^8H^{10}N^4O^2$ Thein.

Homologe Reihe $R-^1N^5O$.

$C^3H^5N^5O$ Ammelin.

Mehrere dieser Alkaloïde sind wahre Amide.

b. *Säuren.* — Unter den stickstoffhaltigen Säuren, welche keinen bekannten sauerstoffhaltigen Körpern entsprechen, kann man anführen:

Homologe Reihe $R-^9NO^3$.

$C^9H^9NO^3$ Hippurat.

Die Hippursäure könnte einer zweibasischen stickstofffreien Säure, $C^9H^8O^4$, entsprechen.

c. *Alkaloïdsalze.* — Direkte Verbindungen der Alkaloïde mit den Säuren.

d. *Amide.* — Gepaarte Körper, gebildet durch Substitution des Rückstandes $NH^3 - H^2 = Am$ an die Stelle von O, welche unter dem Einfluss von Säuren und von kochenden Alkalien das Ammoniak und die Substanz, die sich mit ihm gepaart hatte, wieder erzeugen.

α. Neutrale Amide. — Sie entsprechen den neutralen Aetherarten.

aa. Einfache Amide, den neutralen Aetherarten der einbasischen Säuren entsprechend.

Homologe Reihe $R+^1NO$.

C^4H^9NO Butyramid.

$C^{17}H^{35}NO$ Margaramid.

Homologe Reihe $R-^7NO$.

C^7H^7NO Benzamid.

Homologe Reihe $R-^7NO^2$.

$C^7H^7NO^2$ Salicylamid.

Homologe Reihe $R-^{13}NO^{11}$.

$C^{20}H^{27}NO^{11}$ Amygdalin.

Man kennt auch die neutralen Amide einiger stickstoffhaltigen Säuren.

Homologe Reihe RN^2O^3.

$C^4H^8N^2O^3$ Asparagin.

Homologe Reihe $R-^3N^3O^3$.

$C^4H^5N^3O^3$ Uramil.

Man bemerkt, dass diese Amide ihre entsprechenden Säuren vorstellen, in welchen *Am* O ersetzt.

Buttersäure $C^4H^8O^2$

Butyramid $C^4H^8\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\}$.

Ebenso hätte man für den Fall der stickstoffhaltigen Säuren:

Asparaginsäure $C^4H^7NO^4$.

Asparamid $C^4H^7N\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$.

Dialursäure $C^4H^4N^2O^4$.

Uramil $C^4H^4N^2\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$.

Diese stickstoffhaltigen Säuren könnten übrigens die sauren Amide eines stickstofffreien Körpers seyn.

Gewisse einbasische Säuren liefern neutrale Amide, wel-

che durch Reaktion von 1 Aeq. Ammoniak auf 2 Aeq. einer Säure entstehen. Diess ist z. B. mit Opiammon (702) und wahrscheinlich mit noch mehreren andern Körpern der Fall.

bb. Doppelamide, den neutralen Aetherarten der zweibasischen Säuren entsprechend. Diese Amide sind auf verschiedenen Wegen erhalten worden; durch Zersetzung des entsprechenden Doppeltammoniaksalzes unter dem Einfluss der Hitze, durch Einwirkung von Ammoniak auf den entsprechenden doppeltalkoholischen Aether; durch Verbindung des Ammoniakgases mit dem entsprechenden Anhydride.

Homologe Reihe RN^2O^2.

$C^2H^4N^2O^2$ Oxamid.
$C^4H^8N^2O^2$ Succinamid.
$C^8H^{16}N^2O^2$ Suberamid.

Homologe Reihe $R-^2N^2O^2$.

$C^4H^6N^2O^2$ Fumaramid.
$C^{10}H^{18}N^2O^2$ Camphamid.

Homologe Reihe $R+^2N^2O^4$.

$C^6H^{14}N^2O^4$. Lactamid.

Um die Verhältnisse, welche zwischen diesen Amiden und ihren Säuren bestehen, hervorzuheben, wollen wir den Rückstand $NH^3 - H^2$ durch *Am* ausdrücken; man bekommt dann:

Oxalsäure	$C^2H^2O^4$.
Oxaminsäure	$C^2H^2\left\{\begin{matrix} O^3 \\ Am \end{matrix}\right\}$.
Oxamid	$C^2H^2\left\{\begin{matrix} O^2 \\ Am^2 \end{matrix}\right\}$.
Milchsäure	$C^6H^{12}O^6$.
Lactaminsäure	$C^6H^{12}\left\{\begin{matrix} O^5 \\ Am \end{matrix}\right\}$.
Lactamid	$C^6H^{12}\left\{\begin{matrix} O^4 \\ Am^2 \end{matrix}\right\}$.

cc. Dreifache Amide, den neutralen Aetherarten der dreibasischen Säuren entsprechend und durch Austreten von $3H^2O$ aus dem Dreifachammoniaksalze gebildet:

Homologe Reihe RN^6.

$C^3H^6N^6$ Melamin.

Dieser Körper ist ein Cyanüramid:

Cyanürsäure	$C^3H^3N^3O^3$.
Melamin	$C^3H^3N^3Am^3$.

Das Ammelid und das Ammelin sind demnach:

Ammelid $C^3H^3N^3\left\{\begin{matrix}O\\Am^2\end{matrix}\right\}$.

Ammelin $C^3H^3N^3\left\{\begin{matrix}O^2\\Am\end{matrix}\right\}$.

β. Amid-Säuren. — Sie entsprechen den Weinsäuren; die zweibasischen Säuren sind allein im Stande, solche Verbindungen zu liefern.

Homologe Reihe $R-^1NO^3$.

$C^2H^3NO^3$ Oxamat.

$C^4H^7NO^3$ Succinamat.

Homologe Reihe $R-^3NO^3$.

$C^{10}H^{17}NO^3$ Camphamat.

Homologe Reihe $R-^7NO^3$.

$C^6H^5NO^3$ Anilam.

Homologe Reihe $R-^9NO^3$.

$C^8H^7NO^3$ Phtalamat.

Homologe Reihe $R+^1NO^5$.

$C^6H^{13}NO^5$ Lactamat.

Diese Amidsäuren sind einbasisch.

γ. Amid-Anhydride. — Sie verhalten sich zu den Amid-Säuren wie die einfachen Anhydride zu den einfachen Säuren. Man erhält sie durch Einwirkung der Hitze auf die Ammoniaksalze, durch Einwirkung des Ammoniaks auf das einfache Anhydrid u. s. w.

Homologe Reihe $R-^9N$.

C^7H^5N Benzonitril.

Homologe Reihe $R-^3NO^2$.

$C^4H^5NO^2$ Succinidam.

Homologe Reihe $R-^7NO^2$.

C^4HNO^2 Paramid (*anhydride amidé mellitique*).

Homologe Reihe $R-^{11}NO^2$.

$C^8H^5NO^2$ Phtalamid.

Man kann die Verhältnisse, welche zwischen diesen Amiden und den entsprechenden Säuren stattfinden, auf folgende Weise darstellen.

Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4$	Bernstein-Anhydrid	$C^4H^4O^3$
Succinaminsäure	$C^4H^6\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$	Succinidam	$C^4H^4\left\{\begin{matrix}O^2\\Am\end{matrix}\right\}$.

Das Benzonitril entspricht offenbar einem Körper C^7H^4O, welcher sich von der Benzoësäure durch H^2O unterscheidet, und welchen man vielleicht durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf diesen Körper erhalten würde.

Unter gewissen, noch nicht genau bekannten Umständen können die Amid-Anhydride sauer werden; so z. B. stellen die Blausäure und die Cyanüre das amidirte Formyl-Anhydrid vor.

Ameisensäure	CH^2O^2	Formyl-Anhydrid oder Kohlenoxyd	CO
Formamid	$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\}$	Blausäure	CA*m*.

Ebenso entsprechen die Cyansäure und die Cyanate dem amydirten Kohlensäure-Anhydrid

Kohlensäure	CH^2O^3	Kohlensäure-Anhydrid	CO^2.
Carbaminsäure	$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\}$	Cyansäure	$C\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\}$.

Carbamid oder Harnstoff $CH^2\left\{\begin{matrix}O\\Am^2\end{matrix}\right\}$.

δ. Hydramide oder Amid-Aldehyde. Sie entspringen aus der direkten Einwirkung des Ammoniaks auf die einfachen Aldehyde. Sie unterscheiden sich von den verhergehenden Amiden dadurch, dass mehrere Aeq. Aldehyd in die Reaktion eingehen; der Wasserstoff H^6 von 2 Aeq. Ammoniak verbindet sich nämlich mit O^3 von 3 Aq. Aldehyd um $3H^2O$ zu bilden, welche sich ausscheiden, während N^2 an der Stelle der ausgetretenen 3O bleibt. Man hat also für den Fall des Benzoë-Aldehyds:

Benzoë-Aldehyd $3[C^7H^6O] = C^{21}H^{18}O^3$.

Benzoë-Hydramid $C^{21}H^{18}N^2$.

Oder wenn man will:

Benzoë-Aldehyd C^7H^6O.

Benzoë-Hydramid $C^7H^6N^2/_3$.

Die Hydramide gehören offenbar zu der Klasse der Homodesmide. Kocht man sie mit concentrirten Säuren, so erzeugen sie die einfachen Aldehyde wieder.

Homologe Reihe $R-^{24}N^2$.

$C^{21}H^{18}N^2$ Hydrobenzamid.

Homologe Reihe $R-^{30}N^2$.

$C^{27}H^{24}N^2$ Hydrocinnamid.

Homologe Reihe $R-^{24}N^2O^3$.

$C^{21}H^{18}N^2O^3$ Hydrosalamid.

ε. Amethane oder Amid-Aether. — Die neutralen doppeltalkoholischen Aetherarten können von den Bestandtheilen des Alkohols *Ae* gegen den Rückstand *Am* der Bestandtheile des Ammoniaks austauschen. So z. B. liefert der Oxaläther, bevor er sich in Amid verwandelt, zuerst Oxamethan, indem er Alkohol entbindet.

Homologe Reihe $R+^1NO^2$.

$C^2H^5NO^2$ Urethylan.

$C^3H^7NO^2$ Urethan.

Diese Körper stellen Harnstoff vor, in welchem *Am*, durch $C^2H^6O - H^2 = Ae$ oder durch $CH^4O - H^2 = Me$ ersetzt ist.

CH^2O^3 Carbonate.

$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\ Am^2\end{matrix}\right\}$ Harnstoff.

$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\ Am\\ Ae\end{matrix}\right.$ Urethan.

$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\ Am\\ Me\end{matrix}\right.$ Urethylan.

Hier ist noch eine andere Reihe:

Homologe Reihe $R-^1NO^3$.

$C^4H^7NO^3$ Oxamethan.

$C^7H^{13}NO^3$ Oxamylan.

Diese Amethane stellen Oxalsäure vor, in welcher O^2 durch den Rückstand des Alkohols, oder des Kartoffelfuselöls oder des Ammoniaks vertreten sind.

Homologe Reihe $R+^3NSO^3$.

CH^5NSO^3 Sulfamethylan.

Es ist der Schwefelsäure-Aether des Holzgeistes, welcher *Am* an der Stelle des Rückstandes des Holzgeistes enthält.

Schwefelsäure	SH^2O^4.
Schwefeläther des Holzgeistes	$SH^2\left\{\begin{matrix}O^2\\ Me^2\end{matrix}\right.$.
Sulfamethylan	$SH^2\left\{\begin{matrix}O^2\\ Me\\ Am\end{matrix}\right.$.

c. *Alkalamide.* — Das Prinzip der Rückstände würde

nur eine geringe Bedeutung haben, wenn es sich nur auf die Reaktionen des Ammoniaks, des Alkohols und einiger Säuren erstrecken würde; es ist aber, wie ich schon bemerkt habe, ein allgemeines Gesetz, welches sich auf die meisten organischen Metamorphosen bezieht. Man begreift in der That, dass eine Substanz, in welcher ein Theil des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs schon durch den Rückstand eines zusammengesetzten Körpers ersetzt ist, in Bezug auf eine andere, eine entgegengesetzte elektrische Tendenz darbieten kann, so dass ein neuer Theil ihres Wasserstoffs und ihres Sauerstoffs sich gegen einen neuen Rückstand vertauschen kann. Dieser Fall hat sich übrigens bei den Amid-Aethern und bei vielen andern Verbindungen schon dargeboten.

Man sieht ferner leicht ein, dass der Wasserstoff und der Sauerstoff in einem Rückstand ebenfalls durch gewisse Reagentien können angegriffen werden. Die organische Chemie hat viele Beispiele hiervon aufzuweisen.

S. z. B. wirkt die Blausäure, ein dem Formyl-Anhydrid entsprechendes Amid, durch seinen Wasserstoff auf den Sauerstoff gewisser Körper ein, um Wasser zu bilden, während die übrigbleibenden Bestandtheile (Cyan) mit dem Rückstand in Verbindung bleiben. Das Anilin, welches das Phenil-Amid darstellt, reagirt ebenfalls wie das Ammoniak auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen um Wasser zu bilden, während die rückständigen Bestandtheile in Verbindung bleiben. Der Harnstoff oder das Kohlensäure-Amid bietet auch, in der Oxalursäure, eine Verbindung dar, welcher die Bestandtheile von H^2O fehlen um die Oxalsäure und den Harnstoff wieder zu bilden; bis auf einen gewissen Grad verhält sich also die Oxalursäure zum oxalsauren Harnstoff, wie die Oxaminsäure zum oxalsauren Ammoniak.

Ich werde diese Klasse von Verbindungen, in welchen ein schon amidirter Körper, z. B. ein Alkaloïd, wie das Ammoniak selbst, durch seinen Wasserstoff (oder durch ein Metall) auf den Sauerstoff, oder das Chlor einer andern Substanz reagirt um Wasser oder ein Chlorür auszuscheiden, während die beiden Rückstände in Verbindung bleiben, *Alkalamide* nennen.

α. Cyanide. — Blausäure CHN (so wie auch die Metallcyanüre CMN) greift gewisse sauerstoffhaltige Körper an und liefert einen Rückstand $2[CHN] - H^2 = Cy$ in dem Falle der oxydirenden Körper und $[CHN - H] - H = Cy'$ im Falle der chlorhaltigen Körper.

Homologe Reihe $R-{}^{28}N^2O^2$.

$C^{23}H^{18}N^2O^2$ Benzhydrocyanid.

Dieser durch Einwirkung der Blausäure auf Bittermandelöl (724) gebildete Körper ist offenbar:

$$C^{21}H^{18}\left\{\begin{matrix}O^2\\ Cy\end{matrix}\right.,$$

indem 3 Aeq. Bittermandelöl $C^{21}H^{18}O^3$ sind.

Cy ersetzt O, welches mit H^2 ausgetreten ist. Das Benzhydrocyanid entspricht also einigermassen dem Hydrobenzamid.

Homologe Reihe $R-{}^{1}N$.

C^3H^5N Pelouze's Aethyl-Cyanür.

$C^6H^{11}N$ Balard's Amyl-Cyanür.

Homologe Reihe $R-{}^{11}NO$.

C^8H^5NO Benzil-Cyanür.

Balard hat gezeigt, dass man das Amyl-Cyanür durch Chlor-Valeren (Amylchlorür) und Cyankalium erhält; es bildet sich dann Chlorkalium und der Rückstand $CN = Cy'$ bleibt an der Stelle vor *Cl*; man hat also:

Chlor-Aceten (Aethylchlorür) $C^2(H^5Cl)$.

Cyan-Aceten (Aethylcyanür) $C^2(H^5Cy')$.

In diesen Verbindungen werden die Cyanelemente nicht durch Silbersalze angezeigt.

Was die Hydrocyanide der Alkaloïde betrifft, so sind es direkte Verbindungen von Blausäure ohne Ausscheidung von Wasser oder von Chlorür, und in welchen die Blausäure durch Silbersalze gefällt wird.

β. Anilide. — Das Anilin verhält sich mit den Säuren, wie das Ammoniak; es bildet Verbindungen, in welchen O durch den Rückstand $[C^6H^7N - H^2] = An$ und *Cl* durch den Rückstand $[C^6H^7N - H] = An'$ ersetzt wird. Erhitzt man die Anilide mit Säuren oder mit concentrirten Alkalien, so bilden

sie wieder Anilin. Ich habe ganz kürzlich einige dieser Verbindungen entdeckt. (Bd. II. S. 609 u. f.)

Homologe Reihe $R-^7NO$.

C^7H^7NO Formanilid.

Homologe Reihe $R-^{15}NO$.

$C^{13}H^{11}NO$ Benzanilid.

Homologe Reihe $R-^{16}N^2O^2$,

$C^{14}H^{12}N^2O^2$ Oxanilid.

Homologe Reihe $R-^5NSO^8$.

$C^6H^7NSO^3$ Normal-Sulfanilat (Sulfanilsäure, wasserfreies schwefelsaures Anilin).

Das Oxanilid ist offenbar Oxalsäure, in welcher O^2 durch An^2 ersetzt ist. Es ist wahrscheinlich, dass man auch die der Oxaminsäure entsprechende Oxanilsäure erhalten wird; die Anthranilsäure kann als Carbanilsäure betrachtet werden.

Kohlensäure	CH^2O^3.
Carbanilsäure	$CH^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Am\end{matrix}\right\}$.
Anil-Harnstoff (unbekannt)	$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\An^2\end{matrix}\right\}$.

Man kann voraussehen, dass man mit Nicotin, Conin, Chinolin und den flüchtigen Alkaloïden im Allgemeinen, Nicotide, Conide u. s. w. erhalten wird.

In folgender Tabelle sind die Verhältnisse zwischen den Aetherarten, den Amiden und den Aniliden, so wie sie durch Oxalsäure gebildet werden, auf eine fassliche Weise zusammengestellt.

Oxalsäure.

Einfach		$C^2H^2O^4$
Gepaart	Amid (Oxaminsäure)	$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right.$
	Doppelamid (Oxamid)	$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Am^2\end{matrix}\right.$
	Aether-Amid (Oxamethan)	$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Am\\Ae\end{matrix}\right.$
	Doppeläther (Oxaläther)	$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae^2\end{matrix}\right.$
	Aether (Aetheroxalsäure)	$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^3\\Ae\end{matrix}\right.$
	Anilid (Oxanilid)	$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\An^2\end{matrix}\right.$

Der Sauerstoff der Oxalsäure tritt an den Wasserstoff des

Ammoniaks, des Alkohols, des Anilins und wird durch folgende Rückstände ersetzt:

Ammoniak $NH^3 - H^2 = Am.$

Alkohol $C^2H^6O - H^2 = Ae.$

Anilin $C^6H^7N - H^2 = An.$

f. *Hydride.* — Stickstoffhaltige Homodesmide, welche durch Einwirkung reducirender Körper entstehen und durch Oxydationsmittel die Körper, aus welchen sie entstanden sind, wieder bilden können.

Homologe Reihe $R-^{20}N^2O^2$.

$C^{16}H^{12}N^2O^2$ Indigogen (weisser Indig).

Homologe Reihe $R-^{20}N^2O^4$.

$C^{16}H^{12}N^2O^4$ Isathyd.

Homologe Reihe $R-^6N^4O^{10}$.

$C^8H^{10}N^4O^{10}$ Alloxantin.

g. *Hydrigene.* — Stickstoffhaltige Substanzen, welche sich durch Einwirkung reducirender Körper (Schwefelwasserstoff u. s. w.) verdoppeln können, indem sie Wasser aufnehmen und Hydride bilden.

Homologe Reihe $R-^{11}NO$.

C^8H^5NO blauer Indig.

Homologe Reihe $R-^{11}NO^2$.

$C^8H^5NO^2$ Isatin.

Homologe Reihe $R-^4N^2O^5$.

$C^4H^4N^2O^5$ Alloxan.

VI. ARSENIDE.

In chemischer Hinsicht zeigt das Arsen eine grosse Aehnlichkeit mit dem Stickstoff; man muss also erwarten unter den arsenhaltigen Verbindungen Körper anzutreffen, welche dieselbe Constitution wie die Amide, die Alkaloïde u. s. w. besitzen. Bis jetzt kennt man in dieser Beziehung nur die Körper, mit welchen die treffliche Arbeit von Bunsen (261, 262, 263, 340, 341) die Wissenschaft bereichert hat.

Man kann in diesem Körper einen Rückstand $AsH^3 - H^2 = Ar$ annehmen, welcher, wie der Rückstand $NH^3 - H = Am$, O ersetzt.

Hiernach hätte man:

Aldehyd	C^2H^4O.
Arsin	C^2H^4Ar
.	$C^2H^4O^3$
([1]) Alkargen	$C^2H^4\begin{Bmatrix}O^2\\Ar\end{Bmatrix}$
.	$C^4H^{10}O^2$
Aethyl-Bisulfür	$C^4H^{10}S^2$
Kakodyl	$C^4H^{10}Ar^2$
.	$C^4H^{10}O^3$
Alkarsin	$C^4H^{10}\begin{Bmatrix}O\\Ar^2\end{Bmatrix}$

Mehrere unter diesen Körpern bieten die Eigenschaften von stickstoffhaltigen Alkaloïden dar.

Das Arsen vermag sich direkt zu oxydiren, der Stickstoff nicht; der Arsenwasserstoff gibt mit Säuren keine so beständige Verbindungen, wie die Ammoniaksalze. Man begreift also, dass die organischen Arsenide auf ihrer Seite in gewisser Hinsicht von den stickstoffhaltigen Verbindungen sich unterscheiden müssen.

VII. PHOSPHORIDE.

Was ich vom Arsen und vom Stickstoff gesagt habe lässt sich auch auf den Phosphor anwenden. Es fehlt übrigens an bekannten Körpern, um zu sehen, ob die Phosphorwasserstoffe sich wie Ammoniak, mit chlor- oder sauerstoffhaltigen Körpern verhalten.

Was die dreibasische Phosphorsäure ($P^2O^5,3H^2O = PH^3O^4$, nach meiner Notation) betrifft, so verbindet sie sich direkt mit den Alkaloïden, und die gewöhnlichen Reagentien zeigen in diesen Verbindungen die Gegenwart der Phosphorsäure an.

Es existiren aber auch gepaarte Verbindungen, welche durch diese Phosphorsäure gebildet werden. Die Aetherphosphorsäure (251) ist das bekannteste Beispiel dieser Paarungsart. Es ist in der That Alkohol C^2H^6O in welchem H^2 an O getreten ist und durch $[PH^3O^4 - O] = Ph$ ersetzt ist, oder

(1) **Ich habe weiter oben erwähnt, dass die Bd. I. S. 433 angerühmte Formel 1 Aeq. Wasserstoff zu viel enthält und $C^3H^5AsH^2$ geschrieben werden muss.**

es ist Phosphorsäure, in welcher O durch H^2 des Alkohols ausgeschieden worden und durch den Rückstand [C^2H^6O — H^2] = *Ae* ersetzt ist:

Alkohol	C^2H^6O
Aetherphosphorsäure	$C^2\left\{\begin{matrix}H^4\\Ph\end{matrix}\right\}O$
Phosphorsäure	PH^3O^4.
Aetherphosphorsäure	$PH^3\left\{\begin{matrix}O^7\\Ae\end{matrix}\right\}$

Das basische Vermögen der Aetherphosphorsäure stimmt auch mit meinem Gesetz (52).

VIII. THIONIDE.

Körper, welche Schwefel (*θιον*) unter verschiedenen Formen enthalten. Ich theile sie vorläufig in folgende Klassen ein:

A. **Eigentliche Sulfüre.** — Körper, in welchen der Schwefel nicht im oxydirten Zustande enthalten ist, sondern den Sauerstoff einer Normal-Gattung ersetzt. Durch Einwirkung gewisser Reagentien verlieren sie den Schwefel entweder als Schwefelwasserstoff, oder als Schwefelkohlenstoff, oder im freien Zustande.

Die flüchtigen Verbindungen besitzen oft einen stinkenden Geruch.

Es besteht, in Bezug auf die chemischen Eigenschaften, zwischen der Normalgattung und der Schwefelgattung eines und desselben Molecularsystems, derselbe Unterschied, wie zwischen dem Wasser und dem Schwefelwasserstoff. Die Schwefelgattung besitzt oft saure Eigenschaften, während die Normalgattung vollkommen neutral ist. So z. B. ist normal-Oxamid $C^2H^4N^2O^2$ neutral, und Doppeltschwefeloxamid $C^2H^4N^2S^2$ ist eine einbasische Säure ([1]). Ein ähnlicher Unterschied besteht zwischen Normalalkohol C^2H^6O und Schwefel-Alkohol oder Mercaptan C^2H^6S.

B. **Sulfate.** — Körper, in welchen der Schwefel als Schwefelsäure enthalten ist.

(1) Das Schwefeloxamid ist der, Bd. I. S. 303 unter dem Namen Schwefelhydrocyanür beschriebene Körper, dessen Formel verdoppelt werden muss (Laurent).

a. *Einfache Sulfate.* — Die Schwefelsäure SH^2O^4 verbindet sich direkt und ohne Ausscheidung von Wasser mit den Alkaloïden, und bildet Salze, in welchen diese Säure durch Barytsalze gefällt wird; auf dieselbe Weise werden die Alkaloïde aus diesen Verbindungen durch Kali, und im Allgemeinen durch Alkalien ausgetrieben.

Als eine zweibasische Säure vermag die Schwefelsäure sich in zwei Verhältnissen mit Ammoniak zu verbinden:

Saures, schwefelsaures Ammoniak SH^2O^4,NH^3
neutrales „ „ $SH^2O^4 2NH^3$

Dieselben Verhältnisse bieten sich mit den Alkaloïden A dar.

Saures Salz SH^2O^4,A
neutrales „ SH^2O^4,A^2.

Und so wie auch jedem Ammoniaksalz eine gepaarte Verbindung entspricht, d. h. ein Amid, oder ein neutraler Aether, so müssen auch die Alkaloïdsalze der Schwefelsäure, und im Allgemeinen der zweibasischen Säuren, ihr Sulfamid oder ihren Schwefelsäureäther und ihre Sulfaminsäure oder ihre Aetherschwefelsäure besitzen.

Ich habe die Existenz solcher Verbindungen (Oxanilid, Sulfanilsäure) durch Versuche nachgewiesen; die Fortschritte der Wissenschaft lassen erwarten, dass man bald noch viele andere entdecken wird.

b. *Gepaarte Sulfate.* — Die Schwefelsäure verbindet sich mit zahlreichen organischen Substanzen, während zugleich die Bestandtheile des Wassers ausgeschieden werden; unter diesen Umständen verbindet sich der Sauerstoff der Schwefelsäure mit dem Wasserstoff der organischen Substanz um Wasser zu bilden, während die rückständigen Bestandtheile in Verbindung bleiben.

Die Barytsalze zeigen die Schwefelsäure nicht darin an. Man hat in diesen Verbindungen $SH^2O^4 - O = SH^2O^3$, welches H^2 ersetzt.

α. Einbasische gepaarte Säuren. — Sie bilden sich durch Paarung von 1 Aeq. einer neutralen Substanz mit 1 Aeq. Schwefelsäure, während H^2O, nach dem Sättigungsgesetz

$S = \Sigma - 1$ (Bd. I. S. 113) ausgeschieden wird. Manchmal bilden sich dieselben Verbindungen mit dem Schwefelsäureanhydrid SO^3, allein dann wird kein Wasser ausgeschieden.

Homologe Reihe $R-{}^6SO^3$.

$C^6H^6SO^3$ Sulfobenzidat.

$C^7H^8SO^3$ Sulfobenzoënat.

$C^{10}H^{14}SO^3$ Sulfocymenat.

Homologe Reihe $R-{}^{12}SO^3$.

$C^{10}H^8SO^3$ Sulfonaphtalat.

Diese Verbindungen stellen Kohlenwasserstoffe vor, in welchen H^2 durch den Rückstand SH^2O^3 ersetzt ist, oder Schwefelsäure, in welcher O durch den Kohlenwasserstoff weniger H^2 ersetzt ist. Sie entsprechen den Amidsäuren; die Bestandtheile des Ammoniaks werden darin durch die eines Kohlenwasserstoffs ersetzt.

Homologe Reihe $R+{}^2SO^4$ (Weinsäuren).

CH^4SO^4 Sulfomethylat.

$C^2H^6SO^4$ Sulfovinat (isomere Verbindungen: Isaethionat, Althionat).

$C^5H^{12}SO^4$ Sulfamilat.

$C^{16}H^{34}SO^4$ Sulfocetat.

Diese Säuren entsprechen Alkoholen, in welchen H^2 durch SH^2O^3 ersetzt ist, oder Schwefelsäure, in welcher O durch die Bestandtheile eines Alkohols weniger H^2 ersetzt ist.

Drückt man das normal-Benzen — H^2 durch *Bz* aus, den Alkohol — H^2 durch *Ae* aus, so erhält man:

Schwefelsäure	SH^2O^4
Aetherweinsäure	$SH^2\left\{\begin{matrix}O^3\\ Ae\end{matrix}\right\}$
Benzidschwefelsäure	$SH^2\left\{\begin{matrix}O^3\\ Bz\end{matrix}\right\}$
Sulfaminsäure	$SH^2\left\{\begin{matrix}O^3\\ Am\end{matrix}\right\}$

Hier sind nun die ersten Glieder von einigen andern Reihen einbasischer gepaarter Säuren, welche durch neutrale Verbindungen gebildet wurden:

Homologe Reihe $R-{}^6SO^4$.

$C^6H^6SO^4$ Sulfophenat.

Homologe Reihe RSO^6.

$C^4H^8SO^5$ Sulfacevinat (Melsens).

In diese letzte Reihe gehören doppeltgepaarte Säuren, welche durch Paarung einer schon gepaarten zweibasischen Säure mit einem Alkohol entstehen.

Homologe Reihe $R+^2SO^6$.

$C^3H^8SO^6$ Sulfoglycerat.

Homologe Reihe $R-^{11}NSO^4$.

$C^8H^5NSO^4$ Sulfindylat.

Es scheint, dass die gepaarten Säuren um so beständiger sind, als sie durch weniger sauerstoffhaltige Körper gebildet wurden. Man weiss wenigstens, dass die, welche durch Kohlenwasserstoffe gebildet wurden, sich beim Sieden ihrer Lösung nicht zersetzen.

β. Zweibasische, gepaarte Säuren. — Sie entspringen aus der Paarung von 1 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. einer einbasischen Säure, oder aus der Paarung von 2 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. eines neutralen Körpers, immer nach dem Sättigungsgesetz $S = \Sigma - 1$.

Homologe Reihe RSO^5.

$C^2H^4SO^5$ Sulfacetat.

$C^{19}H^{34}SO^5$ Sulfomargarat.

Homologe Reihe $R-^8SO^5$.

$C^7H^6SO^5$ Sulfobenzoat.

Homologe Reihe $R-^{10}SO^5$.

$C^9H^8SO^5$ Sulfocinnamat.

Homologe Reihe $R+^2S^2O^7$.

$C^2H^6S^2O^7$ Aethionat.

Homologe Reihe $R-^{10}S^2O^7$.

$C^{10}H^{10}S^2O^7$ Sulfonaphtinat (Berzelius)?

Hierher gehört auch eine zweibasische Säure, deren Bildung nicht zu den Fällen der gewöhnlichen Paarung gehört. Es ist Walter's Schwefelcamphersäure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Anhydrid unter Entbindung von Kohlenoxyd entsteht (502). Ich vermuthe, dass sie einer einbasichen Säure $C^9H^{16}O^3$, welche noch zu entdecken ist, entspricht und mit welcher man sie einst, wie die vorhergehenden Körper erhalten wird.

Homologe Reihe $R - {}^2SO^6$.

$C^9H^{16}SO^6$ Sulfocamphorat.

Man kann voraussehen, dass die mit dem Camphorid homologen Anhydride, das Maleïd und das Citraconid sich gegen Schwefelsäure auf eine ähnliche Weise verhalten werden.

γ. Dreibasische gepaarte Säuren. — Sie entstehen durch Paarung von 1 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. einer zweibasischen Säure, oder aus der Paarung von 3 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. eines neutralen Körpers mit dem Sättigungsgesetz $S = \Sigma - 1$.

Homologe Reihe $R - {}^2SO^7$.

$C^4H^6SO^7$ Sulfosuccinat.

Homologe Reihe $R + {}^2S^3O^{15}$.

$C^6H^{14}S^3O^{15}$ Sulfomannitat (1).

δ) Neutrale gepaarte Körper. Wir haben weiter oben schon gesehen, dass aus der Paarung von 1 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. eines neutralen Körpers eine einbasische Säure entspringt. Nach unserem Sättigungsgesetz liefert nun eine einbasische Säure durch Paarung mit einem neutralen Körper ebenfalls ein neutrales Produkt; hieraus folgt, dass die Paarung von 1 Aeq. Schwefelsäure mit *zwei* Aeq. eines neutralen Körpers einen neutralen Körper bilden muss. Hier ist nun eine neue Bestätigung dieses Gesetzes:

Homologe Reihe $R - {}^{14}SO^2$.

$C^{12}H^{10}SO^2$ Sulfobenzid.

Homologe Reihe $R + {}^2SO^4$.

$C^2H^6SO^4$ Sulfomethol (Methylensulfat).

Diese Verbindungen entsprechen den neutralen Aetherarten und den neutralen Amiden:

Schwefelsäure SH^2O^4

Sulfomethol $SH^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Me^2\end{matrix}\right\}$

Sulfobenzid $SH^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Br^2\end{matrix}\right\}$

Me drückt den Rückstand $[CH^4O - H^2]$ aus und *Bz* den Rückstand $[C^6H^6 - H^2]$.

(1) Man sehe S. 608 und meine Kritik der Formeln von Knop und Schnedermann in *Comptes-rendus mensuels des travaux chimiques. Janvier 1845.* p. 20.

Die Analogie, welche zwischen der Bildungsart des Sulfomethols und des Sulfobenzids besteht, lässt voraussehen, dass man bald das Oxabenzid, das Formobenzid, das Acebenzid u. s. w. erhalten wird, d. h. gepaarte Verbindungen, welche den Aetherarten entsprechen, aber durch Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Ihre grosse Beständigkeit und ihre Unlöslichkeit im Wasser werden in dieser Hinsicht eigenthümliche Bedingungen erfordern. Ich habe versucht, eine solche Verbindung durch Destillation von Sulfobenzid über trockenem oxalsaurem Kali darzustellen; allein das Sulfobenzid ist überdestillirt; ehe das Oxalat angegriffen war.

E. **Sulfite.** — Körper, in welchen der Schwefel als schweflige Säure eingetreten ist.

Wir haben bis jetzt nur sehr wenige Beispiele solcher Verbindungen, ich kenne in dieser Hinsicht nur die Thionurate (337), die Isatosulfite (476) und die Opianosulfite (544). Die beiden letzteren entbinden durch Zusatz von Säuren schweflige Säure, und erzeugen wieder die Substanzen, aus welchen sie sich gebildet hatten; da die Thionurate unter besondern Umständen unter dem Einfluss von Ammoniak gebildet werden, so verhalten sie sich verschieden und liefern Sulfat.

Es ist unmöglich auf diese mangelhaften Angaben allgemeine Regeln zu stützen.

VERZEICHNISS DER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN NACH IHRER CHEMISCHEN VERWANDTSCHAFT GEORDNET.

Die zahlreichen Lücken, welche die Wissenschaft noch darbietet, erlaubt den Anfängern noch nicht die organischen

Metamorphosen in ihrem ganzen Umfange zu übersehen, und sich zugleich streng an die Verbrennungsleiter, wie ich sie gegeben habe, zu halten. Ich habe also die am besten bekannten Substanzen gewählt um sie nach ihrer Bildungsart in Reihen zusammenzustellen; allein ich muss nochmals in Erinnerung bringen, dass *alle chemischen Verbindungen mit einander verwandt sind.* Man wird einst mit Holz Indig, mit Zucker Chinin machen, so wie man heute das Salicin in Traubenzucker umwandelt, das Wachs in Bernsteinsäure, das Kartoffelfuselöl in Valeriansäure u. s. w. Alle diese Metamorphosen bestehen, wie ich schon erwähnt habe, in der Ausscheidung oder der Aufnahme von O, Cl^2, H^2O, HCl, CO^2, NH^3, H^2S. Allein wir können diese Ausscheidung oder diese Aufnahme nach Willen vergrössern; in *einer einzigen* Metamorphose übersteigt die Menge dieser unorganischen Körper selten 3 bis 4 Aeq., so dass man oft mehrere Metamorphosen durchlaufen muss, bevor man zu einem Endresultat gelangt, und es sind gerade diese Zwischenglieder, welche uns oft noch fehlen.

Es kann z. B. geschehen, dass 2 Substanzen in ihrem Aeq. nur durch H^8 sich unterscheiden, während sie gleichviel Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten. Um die wasserstoffreichste Substanz in die andere umzuwandeln, bedient man sich eines Verbrennungsmittels; allein es geschieht meistens, dass dieses Reagens nur H^2 oder H^4 verbrennt und dann den Kohlenstoff vor dem übrigen Wasserstoff angreift. Man kann also in diesem Falle die Umwandlung nur durch eine dritte Substanz, welche selbst schon von der ersten abgeleitet ist, vollenden.

Die Anordnung der Elemente übt natürlich auf die Bedingungen des Gleichgewichts einen wesentlichen Einfluss aus. Zwei Substanzen können genau dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe Aequivalent besitzen, ohne sich durch Einwirkung eines und desselben Körpers auf gleiche Art umzuwandeln. Es ist jedoch auch der Fall, dass sie unter gewissen Umständen dasselbe Produkt liefern. So verhält sich z. B. das

Nitro-Benzoën $C^7H^7NO^2$, welches mit der Anthranilsäure isomer ist, in allen Reaktionen sehr verschieden, ausser in einer einzigen, wo es denselben Körper liefert (Anilin) indem es CO^2 auscheidset, wie die Anthranilsäure selbst; das Oel des ölbildenden Gases $C^2H^4Cl^2$ (Doppeltchlor-Aetherilen G), eine isomere Verbindung des gechlorten Chlorwasserstoffäthers (Doppeltchlor-Aceten G) liefert durch verlängerte Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte denselben Chlorkohlenstoff C^2Cl^6.

Alle diese Umstände erschweren sehr die *Begrenzung* der verschiedenen Reihen; denn es ist äusserst schwer genau anzugeben, wo eine Reihe anfängt und wo sie aufhört, und es ist viel richtiger anzunehmen, dass sie alle zusammenfallen und nicht von einander abgeschieden sind. Allein um den heutigen Anforderungen der Wissenschaft zu genügen, habe ich die Reihen auf folgende Weise gebildet.

Alle Substanzen, welche direkt von einander abstammen, gehören in dieselbe Reihe, wenn sie eine gleiche Anzahl Kohlenstoffäquivalente enthalten und eine nicht gepaarte Verbindung darstellen. Man weiss übrigens, dass wenn einmal der Kohlenstoff einer Substanz verbrannt ist, die ursprüngliche Verbindung sich nur durch eine Polymorphose wieder bilden kann (z. B. die Essigsäure durch Aceton).

Die aus Polymorphosen entstehenden Substanzen sind in besondern Reihen zusammengestellt, wenn sie sich durch die Zahl der Kohlenstoffäquivalente von der ursprünglichen Substanz unterscheiden.

Die durch Metalepsis gebildeten Chlor-, Brom- und Schwefelverbindungen, sowie die Metallsalze sind in ihren Formeln mit *Klammern* geschrieben.

Da die gepaarten Körper in zwei Reihen gehören, wenn sie aus zwei organischen Stoffen entstanden sind und es nützlich ist die Verhältnisse, welche sie mit den ursprünglichen einfachen Verbindungen darbieten, hervorzuheben, so habe ich die Paarungen durch Verbindungszeichen angegeben. Ich habe mich hierbei folgender Abkürzungen bedient.

Rückstand des Ammoniaks	$[NH^3 - H^2] = Am$		O ersetzend.
„ „ Arsenwasserstoffs	$[NAs^3 - H^2] = Ar$		
„ „ Alkohols	$[C^2H^6O - H^2] = Ae$		
„ „ Holzgeistes	$[CH^4O - H^2] = Me$		
„ „ Anilins	$[C^6H^7N - H^2] = An$		
Rückstand der Salpetersäure	$[NHO^3 - O] = Ni$		H^2 ersetzend.
„ „ Schwefelsäure	$[SH^2O^4 - O] = Su$		
„ „ Phosphorsäure	$[PH^3O^4 - O] = Ph$		
„ „ Ameisensäure	$[CH^2O^2 - O] = Fo$		
„ „ Essigsäure	$[C^2H^4O^2 - O] = Ac$		

M. drückt das Aequivalent eines jeden Metalls aus dessen Oxyd dem Wasser H^2O entspricht.

A. FORMYLREIHE.

Sie schliesst sich offenbar der Acetylreihe an (C^2), sowie auch den meisten höhern Reihen.

Hyperhydrid. — Das normal-Acetat scheidet CO^2 aus, das normal-Methol scheidet H^2O aus und nimmt HCl auf.

CH^4	normal-Formen (Sumpfgas).
$C(H^3Cl)$	Chlor-Formen (Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes).
$C(H^2Cl^2)$	Doppeltchlor-Formen (gechlorter Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes).
$C(HCl^3)$	Dreifachchlor-Formen (Chloroform).
CCl^4	Ueberchlor-Formen (Chlorkohlenstoff).
$C(HBr^3)$	Dreifachbrom-Formen (Bromoform).
$C(H^3I)$	Jodformen (Methylen-Hydriodat).
$C(HI^3)$	Dreifachjod-Formen (Jodoform).
$C(HICl^2)$	Joddoppeltchlor-Formen (Chlorjodoform).

Alkohol. — Diamorphose der Cellulose (C^{12}) bei der trockenen Destillation.

CH^4O	Normal-Methol (Holzgeist).
$C(H^3K)O$	Kalium-Methol.
CH^4S	Schwefel-Methol(Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl).

$C\left\{\begin{matrix}H^2\\Ni\end{matrix}\right\}O$ oder $C(H^3XO)$ Nitro-Methol oder salpetersaures Methylen.

$C\left\{\begin{matrix}H^2\\Su\end{matrix}\right\}O$ oder $SH^2\left\{\begin{matrix}O^3\\Me\end{matrix}\right\}$ Schwefelsäure-Methol oder normal-Sulfomethylat (Methylschwefelsäure).

$C\left\{\begin{matrix}(HM)\\Su\end{matrix}\right\}O$ Metall-Sulfomethylat.

$C\left\{\begin{matrix}H^2\\Su\end{matrix}\right\}Am$ oder $SH^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Am\\Me\end{matrix}\right\}$ Normal-Sulfomethylan.

$CH^4Me = C^2H^6O$ Methyl-Methol (Man s. Doppeltformyl-Reihe C^2).

$C\left\{\begin{matrix}H^2\\Fo\end{matrix}\right\}O = C^2H^4O^2$ Formyl-Methol (Normal-Formomethol).

Alle durch Holzgeist und sauerstoffhaltige Säuren gebildeten Aetherarten könnten hier angeführt werden.

Einbasische Säuren. — Normal-Methol scheidet H^2 aus und nimmt O^2 auf.

$C^2H^2O^2$ Normal-Formiat (Ameisensäure).

$C(HM)O^2$ Metall-Formiat.

$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\Me\end{matrix}\right\} = C^2H^4O^2$ Methyl-Formiat od. normal-Formomethol (Methylen-Formiat).

$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\} = C^3H^6O^2$ Aethyl-Formiat od. normal-Formalkohol (Ameisenäther).

Hierher gehören noch alle durch Ameisensäuse gebildeten Aether.

Anhydrid der einbasischen Säuren. — normal-Formiat scheidet H^2O aus.

CO Normal-Formid (Kohlenoxyd).

$CAm = CHN$ Amid-Formid (Blausäure oder normal-Cyanür).

CMN Metallamid-Formid (Metall-Cyanür).

Zweibasische Säure. — Normal-Formiat nimmt O auf.

CH^2O^3 Normal-Carbonat (Kohlensäure).

CM^2O^3 Doppeltmetall-Carbonat (neutrales Carbonat).

$C(HM)O^3$ Einfachmetall-Carbonat (saures Carbonat).

$CH^2\left\{\begin{matrix}Am^2\\O\end{matrix}\right\}$ Doppeltamid-Carbonat (normal-Harnstoff).

$CH^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Am\end{matrix}\right\}$ Einfachamid-Carbonat (normal-Carbamat) (Carbamidsäure im wasserfreien kohlensauren Ammoniak).

$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\Ae^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Carbonat (normal-Carbalkohol).

$CH^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Carbonat (Normal-Carbovinat).

$CA^2\left\{\begin{matrix}O\\Ae\\Am\end{matrix}\right\}$ Aetheramid-Carbonat (Normal-Urethan).

$CH^2\left\{\begin{matrix}O\\Ae\\Am\end{matrix}\right\}$ Methylamid-Carbonat (Normal-Urethylan).

Hieher gehören noch alle durch Kohlensäure gebildeten Aetherarten.

Anhydrid der zweibasischen Säure. — Das Anhydrid der einbasischen Säure nimmt O auf; die zweibasische Säure scheidet H^2O aus.

CO^2 Normal-Carbonid (kohlensaures Gas).

CS^2 Schwefel-Carbonid (Schwefelkohlenstoff).

$C(OCl^2)$ Chlor-Carbonid (Phosgengas).

$C\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\} = CHNO$ Amid-Carbonid (Cyansäure, Normal-Cyanat).

CHNO Metallamid-Carbonid (Cyanat).

DOPPELTFORMYLREIHE.

Sie entsteht durch Polymorphosen der Formylreihe (C^1).

Pseudoäther; 2 Aeq. n.-Methol scheiden H^2O aus.

C^2H^6O Normal-Mether (Methylen-Monohydrat).

$C^2(H^4Cl^2)O$ Doppeltchlor-Mether.

$C(H^2Cl^4)O$ Vierfachchlor-Mether.

C^2H^6S Schwefel-Mether.

C^2Cl^6S Ueberchlorschwefel-Mether.

$C^2\left\{\begin{matrix}H^4\\Su\end{matrix}\right\}O$ Sulfo-Mether, normal-Sulfomethol (Methylen-Sulfat).

Es ist klar, dass hier alle durch zweibasische Säuren gebildeten Methyläther, in welchen der Rückstand von 2 Aeq. Holzgeist vorkommt, angeführt werden könnten. So z. B. könnte man das Methylen-Oxalat anstatt in die Oxalgruppe (C^2),

indem O^2 durch $2[CH^4O - H^2]$ ersetzt werden, ebensogut in die vorhergehende Reihe versetzen, in dem man sich H^2 des normal-Methers durch den Rückstand $[C^2H^2O^4 - O]$ ersetzt denkt.

ACETYLREIHE.

Sie knüpft sich an die Formylreihe (C^1), an die Reihen der Aepfelsäure, der Citronensäure (C^4), des Zuckers (C^{12}) u. s. w.

Hyperhaligen. – Normal-Alkohol scheidet H^2O aus.

C^2H^4	Normal-Aetheren (ölbildendes Gas).
$C^2(H^3Cl)$	Chlor-Aetheren (Aldehyden-Chlorür).
$C^2(H^2Cl^2)$	Doppeltchlor-Aetheren (Acetylperchlorür).
C^2Cl^4	Ueberchlor-Aetheren (Chlorkohlenstoff).
$C^2(H^3Br)$	Brom-Aetheren (Aldehyden-Bromür).

Hyperhydrid. — Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf normal-Alkohol.

C^2H^6	Normal-Aceten (Löwig's Aethyl).	
$C^2(H^5Cl)$	Chlor-Aceten (Salzsäureäther).	
$C^2(H^4Cl^2)$	Doppeltchlor-Aceten	Regnault's Verbindungen.
$C^2(H^3Cl^3)$	Dreifachchlor-Aceten	
$C^2(H^2Cl^4)$	Vierfachchlor-Aceten	
$C^2(HCl^5)$	Fünffachchlor-Aceten	
$C^2(H^5Br)$	Brom-Aceten (Bromwasserstoffäther).	
$C^2(H^5I)$	Jod-Aceten (Jodwasserstoffäther).	
$C^2\left\{\begin{matrix}H^5\\Ni\end{matrix}\right\}$	Nitro-Aceten (Salpeteräther).	

Hyperhalid. — Normal-Aetheren nimmt Cl^2 oder Br^2 auf.

C^2H^4,Cl^2	Doppeltchlor-Aetherilen (Oel des ölbildenden Gases).
$C^2(H^3Cl)Cl^2$	Dreifachchlor-Aetherilen.
$C^2(H^2Cl^2),Cl^2$	Vierfachchlor-Aetherilen.
C^2Cl^4,Cl^2	Ueberchlor-Aetherilen (Anderthalbchlorkohlenstoff).
C^2H^4,Br^2	Doppeltbrom-Aetherilen.
C^2H^4,I^2	Doppeltjod-Aetherilen.

Alkohol. — Diamorphose des Traubenzuckers (C^{12}) durch Gährung.

C^2H^6O Normal-Alkohol.

$C^2(H^5K)O$ Kalium-Alkohol.

C^2H^6S Schwefel-Alkohol (Mercaptan).

$C^2(H^5M)S$ Schwefelmetall-Alkohol.

$C^2\left\{\begin{matrix}H^4\\ Su\end{matrix}\right\}O$ Sulfo-Alkohol (Normal-Sulfovinat).

$C^2\left\{\begin{matrix}(H^3M)\\ Su\end{matrix}\right\}O$ Sulfometall-Alkohol (Metall-Sulfovinat).

$C^2\left\{\begin{matrix}H^4\\ Ph\end{matrix}\right\}O$ Phosphorsäure-Alkohol (Normal-Phosphovinat).

$C^2\begin{matrix}(H^2M^2)\\ Ph\end{matrix}O$ Phosphometall-Alkohol (Metall-Phosphovinat).

$C^2\left\{\begin{matrix}H^4\\ Ni\end{matrix}\right\}O$ Salpetersäure-Alkohol (Salpetersäureäther).

$C^2\left\{\begin{matrix}H^4\\ Fo\end{matrix}\right\}O = C^3H^6O^2$ Ameisensäure-Alkohol (Ameisenäther).

C^2H^6Ae Aether-Alkohol (Man sehe Doppeltacetylreihe C^2).

Aldehyd. — Normal-Alkohol scheidet unter dem Einfluss oxydirender Körper oder des Chlors H^2 aus.

C^2H^4O Normal-Acetol.

$C^2(H^3Ag)O$ Silber-Acetol (aldehydsaures Silberoxyd).

$C^2(HCl^3)O$ Dreifachchlor-Acetol (Chloral).

C^2Cl^4O Vierfachchlor-Acetol.

C^2H^4S Schwefel-Acetol.

C^2H^4As Arsen-Acetol (Normal-Arsin).

Einbasische Säure. — Normal-Acetol nimmt O auf.

$C^2H^4O^2$ Normal-Acetat (Essigsäure).

$C^2(H^3M)O^2$ Metall-Acetat.

$C^2(HCl^3)O^2$ Chlor-Acetat (Chloressigsäure).

$C^2(MCl^3)O^2$ Chlormetall-Acetat (Chloracetat).

$C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\ Su\end{matrix}\right\}O^2$ Sulfo-Acetat (Essigschwefelsäure oder normal-Sulfacetat).

$C^2\left\{\begin{matrix}M^2\\Su\end{matrix}\right\}O^2$ Sulfometall-Acetat (Metall-Sulfacetat).

$C^2H^4\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\} = C^4H^8O^2$ Aether-Acetat (normal-Acetalkohol, Essigäther).

Alle durch Essigsäure gebildeten Aetherarten gehören hieher.

Anhydrid der einbasischen Säure. — Normal-Alkohol verliert durch Einwirkung oxydirender Körper H^4.

C^2H^2O Normal-Acetid (unbekannt).

$C^2(NiAm)$ Nitramid-Acetid (Normal-Fulminat).

Zweibasische Säure. — Normal-Alkohol verliert H^4 und nimmt O^3 auf.

$C^2H^2O^4$ Normal-Oxalat (Oxalsäure).

$C^2M^2O^4$ Doppeltmetall-Oxalat (neutrales oxalsaures Salz).

$C^2(HM)O^4$ Metall-Oxalat (saures oxalsaures Salz).

$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Oxalat (Normal-Oxamat).

$C^2(HM)\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$ Metallamid-Oxalat (Metall-Oxamat).

$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltamid-Oxalat (Normal-Oxamid).

$C^2H^2\left\{\begin{matrix}S^2\\Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltamiddoppeltschwefel-Oxalat (Doppeltschwefel-Oxamid, Verbindung von Cyan und von Schwefelwasserstoff).

$C^2M^2\left\{\begin{matrix}Am^2\\S^2\end{matrix}\right\}$ Niederschläge, welche der vorhergehende Körper in Metalllösungen hervorbringt.

$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^3\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Oxalat (Normal-Oxalovinat).

$C^2(HM)\left\{\begin{matrix}O^3\\Ae\end{matrix}\right\}$ Metalläther-Oxalat (Metall-Oxalovinat).

$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Oxalat oder Normal-Oxalkohol (Oxaläther).

$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\An^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltanilid-Oxalat od. Normal-Oxanilid.

$C^2H^2\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae\\Am\end{matrix}\right\}$ Aetheramid-Oxalat (Normal-Oxamethan).

Alle durch Oxalsäure gebildeten Aetherarten könnten hier angeführt werden.

Entwässertes Amid. — Das Amid der zweibasischen Säure scheidet $2H^2O$ aus.

C^2N^2 Normal-Cyan.

PYROACETHYLREIHE.

Sie knüpft sich direkt an die Formylreihe (C^1), an die Acetylreihe (C^2) und an die Reihe des Zuckers (C^{12}).

Hyperhaligen. — Normal-Aceton scheidet H^2O aus und nimmt HCl auf.

$C^3(H^5Cl)$ Chlor-Pteleen (Mesitylen-Chlorhydrat).

Aldehyd. — Normal-Glycerin scheidet $2H^2O$ aus.

C^3H^4O Normal-Acrolein.

$C^3(H^3Ag)O$ Silber-Acrolein.

Einbasische Säure. — Diamorphose der normal-Glucose durch Kali.

$C^3H^6O^2$ Normal-Metacetonat.

$C^3(H^5Ag)O^2$ Silber-Metacetonat.

$C^3H^6\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Metacetonat (Normal-Metacetalkohol, Metacetonsäureäther).

Einbasische Säure. — Normal-Acrolein nimmt O auf.

$C^3H^4O^2$ Normal-Acrylat.

$C^3(H^3M)O^2$ Metall-Acrylat.

Acetonid. — Polymorphose des normal-Acetats; 2 Aeq. scheiden $CO^2 + H^2O$ aus.

C^3H^6O Normal-Aceton.

$C^3(H^4Cl^2)O$ Doppeltchlor-Aceton.

Polyoxygenid. — Diamorphose der Glyceride.

$C^3H^8O^3$ Normal-Glycerin.

$C^3\left\{\begin{matrix}H^6\\Su\end{matrix}\right\}O^3$ Sulfo-Glycerin (Normal-Sulfoglycerat).

$C^3\left\{\begin{matrix}(H^5M\\Su\end{matrix}\right\}O^3$ Sulfometall-Glycerin (Metall-Sulfoglycerat).

DOPPELTACETYLREIHE.

Sie entsteht durch Polymorphosen der Acetylreihe (C^2).

Pseudoäther. — 2 Th. Normal-Alkohol scheiden H^2O aus (man s. S. 678).

$C^4H^{10}O$	Normal-Aether.
$C^4(H^8Cl^2)O$	Doppeltchlor-Aether.
$C^4(H^6Cl^4)O$	Vierfachchlor-Aether.
$C^4Cl^{10}O$	Ueberchlor-Aether.
$C^4(Cl^6Br^4)O$	Sechsfachchlorvierfachbrom-Aether (Chloroxäthosbromür).
$C^4H^{10}S$	Schwefel-Aether.
$C^4(H^2Cl^8)S$	Achtfachchlorschwefel-Aether.
$C^4H^{10}Se$	Selen-Aether.
$C^4H^{10}Te$	Tellur-Aether.

. Der Ueberchloräther verliert Cl^4 durch Einwirkung des Einfachschwefelkaliums.

C^4Cl^6O	Ueberchlor-Aethos (Chloroxäthos).

. Kalium-Sulfovinat (C^2) gibt mit Ueberschwefelkalium.

$C^4H^{10}S^2$	Doppeltschwefel-Thialol.

Aus dem vorhergehenden Körper lässt sich das Kakodyl $C^4H^{10}As^2$ ableiten:

$C^4H^{10}Ar^2$	Doppeltarsen-Thialol.

Alkaloïd. — Die direkte Oxydation des Kakodyls liefert Alkarsin $C^4H^{12}As^2O$, welches den folgenden Körpern entspricht.

$C^4H^{10}O^3$	normal-
$C^4H^{10}\left\{\begin{matrix}O\\Ar^2\end{matrix}\right\}$	Doppeltarsen-
$C^4H^{10}\left\{\begin{matrix}O\\Am^2\end{matrix}\right\}$	Doppeltamid-

BUTYRENREIHE.

Sie knüpft sich direkt an die Reihe des Zuckers (C^{12}), an die Margarinreihe (C^{17}), an die Stearinreihe (C^{19}) u. s. w.

Hyperhaligen.

C^4H^8	Normal-Butyren (Faraday's Quadricarbür).
$C^4(H^7Cl)$	Chlor-Butyren (Chancel).

Hyperhalid. — Normal-Butyren nimmt Cl^2 auf.

C^4H^8,Cl^2 Doppeltchlor-Butyrilen (Ditetrylchlorür).

Aldehyd. — Normal-Butyrat verliert O.

C^4H^8O Normal-Butyral.

$C^4(H^7Cl)$ Chlor-Butyral.

$C^4(H^6Cl^2)$ Doppeltchlor-Butyral.

$C^4(H^4Cl^4)$ Vierfachchlor-Butyral.

Einbasische Säure. — Diamorphose der normal-Glucose durch die Gährung; normal-Butyral nimmt O auf.

$C^4H^8O^2$ Normal-Butyrat (Buttersäure).

$C^4(H^7M)O^2$ Metall-Butyrat.

$C^4(H^6Cl^2)O^2$ Doppeltchlor-Butyrat.

$C^4(H^4Cl^4)O^2$ Vierfachchlor-Butyrat.

$C^4H^8\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Butyrat (Normal-Butyramid).

$C^4H^8\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Butyrat (Normal-Butyralkohol, Buttersäureäther).

Zweibasische Säure. — Man hat sie durch Oxydation des normal-Stearats (C^{19}), des normal-Margarats u. s. w. erhalten; wahrscheinlich würde sie sich auch durch Oxydation der vorhergehenden Körper bilden.

$C^4H^6O^4$ Normal-Succinat (Bernsteinsäure).

$C^4(H^4M^2)O^4$ Doppeltmetall-Succinat (neutrales Salz).

$C^4(H^5M)O^4$ Einfachmetall-Succinat (saures Salz).

$C^4H^6\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$ Einfachamid-Succinat (Normal-Succinamat).

$C^4H^6\left\{\begin{matrix}O^2\\Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltamid-Succinat (Succinamid).

$C^4H^6\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Succinat (Normal-Succinalkohol, Bernsteinäther).

$C^4\left\{\begin{matrix}Su\\H\end{matrix}\right\}O^4$ Sulfo-Succinat (Normal-Sulfosuccinat, Bernsteinschwefelsäure).

$C^4\left\{\begin{matrix}HM^3\\Su\end{matrix}\right\}O^4$ Dreifachmetallsulfo-Succinat (neutrales Sulfosuccinat).

Anhydrid der zweibasischen Säure. — Normal-Succinat scheidet H^2O aus.

$C^4H^4O^3$ Normal-Succinid.

$C^4H^4\left\{\begin{matrix}O^2\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Succinid (Normal-Succinidam).
$C^4H^4\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Succinid (Normal-Alkosuccinol).

Zweibasische stickstoffhaltige Säure. — Normal-Asparagin verwandelt sich durch Aufnahme von H^2O und unter Ausscheidung von NH^3 in normal-Aspartat; durch Gährung verwandelt es sich in bernsteinsaures Ammoniak (Piria).

$C^4H^7NO^4$ normal-Aspartat.
$C^4(H^5M^2)NO^4$ Doppeltmetall-Aspartat.
$C^4H^7N\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Aspartat (Normal-Asparagin).

REIHE DER AEPFELSÄURE.

Sie schliesst sich an keine andere Reihe an; durch oxydirende Körper wird sie in die Acetylreihe übergeführt.

Zweibasische Säure.

$C^4H^6O^5$ Normal-Malat (Aepfelsäure).
$C^4(H^4M^2)O^5$ Doppeltmetall-Malat (neutrales Malat).
$C^4(H^5M)O^5$ Einfachmetall-Malat (saures Malat).

Zweibasische Säure. — Normal-Malat scheidet H^2O aus.

$C^4H^4O^4$ Normal-Maleat und Fumarat.
$C^4H^2M^2)O^4$ Doppeltmetall-Maleat.
$C^4H^4\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Maleat (Normal-Fumaralkohol).
$C^4H^4\left\{\begin{matrix}O^2\\Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltamid-Maleat (Normal-Fumaramid).

Anhydrid. — Normal-Maleat scheidet H^2O aus.

$C^4H^2O^3$ Normal-Maleid (wasserfreie Maleinsäure).

REIHE DER WEINSÄURE.

Sie schliesst sich an keine obere Reihe an; oxydirende Körper führen sie in die Acetylreihe über.

Zweibasische Säure.

$C^4H^6O^6$ Normal-Tartrat (Weinsäure) — Paratartrat.
$C^4(H^5M)O^6$ Metall-Tartrat (saures).
$C^4(H^4M^2)O^6$ Doppeltmetall-Tartrat (neutrales).
$C^4H^6\left\{\begin{matrix}O^5\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Tartrat (normal-Tartrovinat).
$C^4H^6\left\{\begin{matrix}O^5\\Me\end{matrix}\right\}$ Methyl-Tartrat (normal-Tartromethylat).

Anhydrid. — Normal-Tartrat scheidet H^2O aus.

$C^4H^4O^5$ Normal-Tartrid.

REIHE DER HONIGSTEINSÄURE.

Sie schliesst sich an keine andere Reihe an.

Zweibasische Säure.

$C^4H^2O^4$ Normal-Mellat (Honigsteinsäure).

$C^4M^2O^4$ Doppeltmetall-Mellat (neutrales).

$C^4(HM)O^4$ Einfachmetall-Mellat (saures).

Anhydrid. — Normal-Mellat scheidet H^2O aus.

C^4O^3 Normal-Mellid (unbekannt).

$C^4\left\{\begin{matrix}O^2\\ Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Mellid (normal-Paramid).

VALERIANREIHE.

Sie schliesst sich direkt an die Reihe des Zuckers (C^{12}) und wahrscheinlich auch an die Reihe der Weinsäure (C^4).

Hyperhydrid. — Normal-Amylol scheidet H^2O aus und nimmt HCl auf.

$C^5(H^{11}Cl)$ Chlor-Valeren (salzsaures Amilen).

$C^5(H^3Cl^9)$ Neunfachchlor-Valeren.

$C^5(H^{11}Br)$ Brom-Valeren.

$C^5(H^{11}I)$ Jod-Valeren.

$C^5\left\{\begin{matrix}H^{10}\\ Ni\end{matrix}\right\}$ Nitro-Valeren.

Hyperhaligen. — Normal-Amylol scheidet H^2O aus.

C^5H^{10} Paramilen.

Alkohol. — Diamorphose der Glucose durch gewisse Gährungen.

$C^5H^{12}O$ Normal-Amylol (Kartoffelfuselöl).

$C^5H^{12}S$ Schwefel-Amylol.

$C^5\left\{\begin{matrix}H^5\\ Su\end{matrix}\right\}O$ Sulfo-Amylol (Normal-Sulfamilat).

$C^5\left\{\begin{matrix}(H^9M)\\ Su\end{matrix}\right\}O$ Metallsulfo-Amylol (Sulfamilate).

$C^5\left\{\begin{matrix}H^{10}\\ Ac\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure-Amylol (Normal-Acetamylol).

Alle durch Kartoffelfuselöl gebildeten Aetherarten könnten hier angeführt werden.

Einbasische Säure. — Normal-Amylol verliert H^2 und nimmt O auf.

$C^5H^{10}O^2$ Normal-Valerat.

$C^5(H^9M)O^2$ Metall-Valerat.

$C^5(H^7Cl^3)O^2$ Dreifachchlor-Valerat.

$C^5(H^6Cl^4)O^2$ Vierfachchlor-Valerat.

$C^5(H^5AgCl^4)O^2$ Vierfachchlorsilber-Valerat.

$C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Valerat (Normal-Valeralkohol, Valerianäther).

Zweibasische Säure. — Polymorphose des normal-Tartrats; 2 Aeq. scheiden $3CO^2 + 2H^2O$ aus.

$C^5H^8O^4$ Normal-Pyrotartrat.

$C^5(H^7M)O^4$ Einfachmetall-Pyrotartrat (saures Salz).

$C^5(H^6M^2)O^4$ Doppeltmetall-Pyrotartrat (neutrales Salz).

$C^5H^8\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Pyrotartrat (Normal-Pyrotartralkohol).

CAPRONREIHE.

Sie knüpft sich an die Margarinreihe (C^{17}), an die Stearinreihe (C^{19}) u. s. w.

Hyperhaligen.

C^6H^{12} Normal-Oleen.

Einbasische Säure.

$C^6H^{12}O^2$ Normal-Caproat (Capronsäure).

$C^6(H^{11}M)O^2$ Metall-Caproat.

$C^6H^{12}\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Caproat (Normal-Capronalkohol, Capronsäureäther).

Zweibasische Säure. — Oxydation des normal-Margarats durch Salpetersäure.

$C^6H^{10}O^4$ Normal-Adipat (Adipinsäure).

$C^6(H^8M^2)O^4$ Doppeltmetall-Adipat.

PHENYLREIHE.

Sie knüpft sich an die Benzoylreihe (C^7), an die Indigreihe (C^8) u. s. w.

Hyperhaligen. — Normal-Benzoat scheidet CO^2 aus.

C^6H^6 Normal-Benzen oder Phen (Benzin).

$C^6(H^3Cl^3)$ Dreifachchlor-Benzen.

$C^6(H^3Br^3)$ Dreifachbrom-Benzen.

$C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\Ni\end{matrix}\right\}$ Nitro-Benzen (Nitrobenzid).

$C^6\left\{\begin{matrix}H^2\\Ni^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltnitro-Benzen (Binitrobenzid).

$C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\Su\end{matrix}\right\}$ Sulfo-Benzen (Normal-Sulfobenzidat, Benzidschwefelsäure).

Hyperhalid. — Normal-Benzen nimmt C^6 oder Br^6 auf.

C^6H^6,Cl^6 Sechsfachchlor-Benzilen.

C^6H^6,Br^6 Sechsfachbrom-Benzilen.

Grenzkörper. — Salicylat scheidet CO^2 aus.

C^6H^6O Normal-Phenat (Phensäure).

C^6H^5K Kalium-Phenat.

$C^6(H^4Cl^2)$ Doppeltchlor-Phenat (Chlorphenessäure).

$C^6(H^3Cl^3)O$ Dreifachchlor-Phenat (Chlorphenissäure).

$C^6(H^2MCl^3)O$ Dreifachchlormetall-Phenat (Chlorphenisat).

$C^6\left\{\begin{matrix}H^2\\Ni^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltnitro-Phenat (Nitrophenessäure).

C^6Ni^3O Dreifachnitro-Phenat (Nitrophenissäure, Picrinsalpetersäure).

$C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\Su\end{matrix}\right\}O$ Sulfo-Phenat (Normal-Sulfophenat).

C^6H^6Am Amid-Phenat (Normal-Anilid, Phenamid).

$C^6(H^5Cl)Am$ Chloramid-Phenat (Chlor-Anilin).

$C^6(H^4Cl^2)Am$ Doppeltchloramid-Phenat (Doppeltchlor-Anilin).

$C^6(H^3Cl^3)Am$ Dreifachchloramid-Phenat (Dreifachchlor-Anilin).

$C^6(H^5Br)Am$ Bromamid-Phenat (Brom-Anilin).

$C^6(H^4Br^2)Am$ Doppeltbromamid-Phenat (Doppeltbrom-Anilin).

$C^6(H^3Br^3)Am$ Dreifachbromamid-Phenat (Dreifachbrom-Anilin).

$C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\Ni\end{matrix}\right\}Am$ Nitramid-Phenat (Hofmann's Nitranilin).

Hydrid. — Normal-Chinoyl nimmt H^2 auf.

$C^6H^6O^2$ Normal-Pyrochinol.

Aldehyd. — Pyrochinol verliert O; Oxydation der Chinate (C^7).

$C^6H^4O^2$ Normal-Chinoyl (Chinon).

$C^6(HCl^3)O^2$ Dreifachchlor-Chinoyl (Chlorochinon).

$C^6Cl^4O^2$ Vierfachchlor-Chinoyl (Chloranil).

Zweibasische Säure. — Normal-Chinoyl nimmt O^2 auf.

$C^6(H^2Cl^2)O^4$ Doppeltchlor-Anilat (Chloranilsäure).

$C^6(M^2Cl^2)O^4$ Metall-Anilate.

$C^6(H^2Cl^2)\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$ Doppeltchloramid-Anilat (Doppeltchlor-Anilam, Erdmann's Chloranilam).

$C^6(HAgCl^2)\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$ Doppeltchloramidsilber-Anilat.

$C^6(H^2Cl^2)\left\{\begin{matrix}O^2\\Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltchlordoppeltamid-Anilat. (Laurent's Chloranilamid).

REIHE DER MILCHSÄURE.

Sie schliesst sich an die Reihe des Zuckers (C^{12}) an.

Polyoxygenid. — Diamorphose der normal-Glucose.

$C^6H^{14}O^6$ Normal-Mannit.

$C^6(H^{10}Pb^4)O^6$ Vierfachblei-Mannit.

Zweibasische Säure. — Diamorphose der normal-Glucose; vielleicht würde sie sich aus Mannit durch Hinwegnahme von H^2 bilden.

$C^6H^{12}O^6$ Normal-Lactat (Milchsäure).

$C^6(H^{10}M^2)O^6$ Doppeltmetall-Lactat.

$C^6H^{12}\left\{\begin{matrix}O^5\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Lactat (normal-Lactamat).

$C^6H^{12}\left\{\begin{matrix}O^4\\Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltamid-Lactat (normal-Lactamid).

Anhydrid. — Normal-Lactat scheidet $2H^2O$ aus.

$C^6H^8O^4$ Normal-Lactid.

Anhydrid. — Normal-Lactat scheidet H^2O aus.

$C^6H^{10}O^5$ Normal-Lactacid (wasserfreie Milchsäure).

Zweibasische Säure. — Normal-Mannit verliert H^4 und nimmt O^2 auf; Oxydation des Milchzuckers (C^{12}).

$C^6H^{10}O^8$ Normal-Mucat und Saccharat (Schleimsäure, Zuckersäure).

$C^6(H^8M^2)O^8$ Doppeltmetall-Mucat.

$C^6H^{10}\left\{\begin{matrix}O^6\\Ae^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Mucat (Normal-Mucalkohol, Schleimsäureäther).

$C^6H^{10}\left\{\begin{matrix}O^6\\Me^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltmethyl-Mucat(Normal-Mucimethol).

REIHE DER CITRONENSÄURE.

Sie schliesst sich direkt an die Acetylreihe C^2 an.

Dreibasische Säure.

$C^6H^8O^7$ Normal-Citrat (Citronensäure).

$\left.\begin{matrix}C^6(H^7M)O^7\\C^6(H^6M^2)O^7\\C^6(H^5M^3)O^7\end{matrix}\right\}$ Metall-Citrate.

$C^6H^8\left\{\begin{matrix}O^4\\Ae^3\end{matrix}\right\}$ Dreifachäther-Citrat (Normal-Citralkohol).

Dreibasische Säure. — Normal-Citrat scheidet H^2O aus.

$C^6H^6O^6$ Normal-Aconitat (Aconitsäure).

$C^6(H^3M^3)O^6$ Metall-Aconitat.

PYROBUTYRENREIHE.

Sie schliesst sich an die Butyrenreihe (C^4), an die Mangarinreihe (C^{17}) und an die Stearinreihe (C^{19}) an.

Hyperhaligen. — Normal-Butyron scheidet H^2O aus und nimmt HCl auf.

$C^7(H^{13}Cl)$ Chlor-Pyrobutyren (Chlorobutyren).

Acetonid. — Polymorphose des normal-Butyrats; 2 Aeq. scheiden $CO^2 + H^2O$ aus.

$C^7H^{14}O$ Normal-Butyron.

Zweibasische Säure. — Einwirkung der Salpetersäure auf Margarinsäure und Stearinsäure.

$C^7H^{12}O^4$ Normal-Pimelat (Pimelinsäure).

$C^7(H^{10}M^2)O^4$ Doppeltmetall-Pimelat.

BENZOYLREIHE.

Sie schliesst sich direkt an die Phenylreihe (C^6), an die Indigreihe (C^8), an die Cinnamylreihe (C^9).

Hyperhaligen.

C^7H^8 Normal-Benzoën (Dracyl, Retinapht).

$C^7(H^7Cl)$ Chlor-Benzoën.
$C^7(H^2Cl^6)$ Sechsfachchlor-Benzoën.
$C^7\left\{\begin{matrix}H^6\\ Ni\end{matrix}\right\}$ Nitro-Benzoën (Protonitrobenzoën).
$C^7\left\{\begin{matrix}H^4\\ Ni^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltnitro-Benzoën.
$C^7\left\{\begin{matrix}H^6\\ Su\end{matrix}\right\}$ Sulfo-Benzoën (Normal-Sulfobenzoënat).
$C^7\left\{\begin{matrix}(H^5M)\\ Su\end{matrix}\right\}$ Sulfometall-Benzoën (Sulfobenzoënate).

Hyperhalid. — Chlor-Benzoën nimmt Cl^6 auf.

$C^7(H^6Cl^2),Cl^6$ Achtfachchlor-Benzoënilen.

Aldehyd. — Einwirkung der oxydirenden Körper auf Cinnamol und normal-Cinnamat.

C^7H^6O Normal-Benzoïlol (Bittermandelöl).
$C^7(H^5Cl)O$ Chlor-Benzoïlol.
$C^7(H^5Br)O$ Brom-Benzoïlol.
C^7H^6S Schwefel-Benzoïlol.

Einbasische Säure. — Normal-Benzoïlol nimmt O auf.

$C^7H^6O^2$ Normal-Benzoat (Benzoësäure).
$C^7(H^5M)O^2$ Metall-Benzoat.
$C^7\left\{\begin{matrix}H^4\\ Ni\end{matrix}\right\}O^2$ Nitro-Benzoat (Benzoësalpetersäure).
$C^7\left\{\begin{matrix}(H^3M)\\ Ni\end{matrix}\right\}O^2$ Nitrometall-Benzoat.
$C^7\left\{\begin{matrix}H^4\\ Su\end{matrix}\right\}O^2$ Sulfo-Benzoat (Normal-Sulfobenzoat.)
$C^7\left\{\begin{matrix}(H^2M^2)\\ Su\end{matrix}\right\}O^2$ Sulfometall-Benzoat.
$C^7H^6\left\{\begin{matrix}Am\\ O\end{matrix}\right\}$ Amid-Benzoat (Normal-Benzamid).
$C^7H^6\left\{\begin{matrix}Ae\\ O\end{matrix}\right\}$ Aether-Benzoat (Normal-Benzalkohol, Benzoësäureäther).

Anhydrid. — Normal-Benzoat scheidet H^2O aus.

C^7H^4O Normal-Benzoïd (unbekannt).
C^7H^4Am Amid-Benzoïd (Fehling's Benzonitril).

Zweibasische Säure.

$C^7H^{12}O^6$ Normal-Chinat.
$C^7(H^{10}M^2)O^6$ Doppeltmetall-Chinat (neutrales Salz).
$C^7(H^{11}M)O^6$ Einfachmetall-Chinat (saures Salz).

Aldehyd. — Trockene Destillation des normal-Chinats (Wöhler).

$C^7H^6O^2$ Normal-Salicylol (Salicylhydrür).

$C^7(H^5K)O^2$ Kalium-Salicylol (Kaliumsalicylür).

$C^7(H^5Cl)O^2$ Chlor-Salicylol (Salicylchlorür).

$C^7\left\{\begin{matrix}H^4\\Ni\end{matrix}\right\}O^2$ Nitro-Salicylol (Spiroylsäure).

$C^7(H^5Cu)\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\}$ Kupferamid-Salicylol (Ettlings Salhydramid).

Einbasische Säure. — Normal-Salicylol nimmt O auf; Einwirkung der Hitze auf Kupfer-Benzoat (Ettling, Stenhouse).

$C^7H^6O^3$ Normal-Salicylat.

$C^7(H^5M)O^3$ Metall-Salicylat.

$C^7(H^5Br)O^3$ Brom-Salicylat.

$C^7(H^4Br^2)O^3$ Doppeltbrom-Salicylat.

$C^7\left\{\begin{matrix}H^4\\Ni\end{matrix}\right\}O^3$ Nitro-Salicylat (Indigsäure, Nitrosalicylsäure).

$C^7\left\{\begin{matrix}(H^3M)\\Ni\end{matrix}\right\}O^3$ Nitrometall-Salicylat (Indigotat).

$C^7H^6\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Salicylat (Normal-Salialkohol).

$C^7(H^5Cl)\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae\end{matrix}\right\}$ Chloräther-Salicylat (Chlor-Salialkohol).

$C^7H^6\left\{\begin{matrix}O^2\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Salicylat (Cahours's Normal-Salicylamid).

Einbasische stickstoffhaltige Säure.

$C^7H^7NO^2$ normal-Anthranilat.

$C^7(H^6M)NO^2$ Metall-Anthranilat.

Normal-Anthranilat scheidet durch Kalk CO^2 aus und verwandelt sich in Amid-Phenat oder Anilin. Amid-Salicylat oder Salicylamid gibt ebenfalls diesen letzteren Körper (Hofmann).

REIHE DER GALLUSSÄURE.

Sie steht bis jetzt allein.

Zweibasische Säure.

$C^7H^6O^5$ Normal-Gallat.

$C^7(H^4M^2)O^5$ Doppeltmetall-Gallat.

Anhydrid. — Normal-Gallat scheidet H^2O aus.

$C^7H^4O^4$ Normal-Gallid.

SUBERYLREIHE.

Sie schliesst sich an die Margarinreihe (C^{17}), die Stearinreihe (C^{19}) u. s. w

Hyperhaligen.

C^8H^{16} Normal-Naphten.

Aldehyd? — Normal-Suberat verliert O^3.

$C^8H^{14}O$ Normal-Suberon.

$C^8H^{14}Am$ Amid-Suberon (Conin)?

Einbasische Säure.

$C^8H^{16}O^2$ Normal-Caprylat.

$C^8(H^{15}M)O^2$ Metall-Caprylat.

Zweibasische Säure. — Normal-Suberon nimmt O^3 auf; Oxydation der Margarinsäure, Stearinsäure u. s. w.

$C^8H^{14}O^4$ Normal-Suberat.

$C^8(H^{12}M^2)O^4$ Doppeltmetall-Suberat.

$C^8H^{14}\left\{\begin{matrix}O^2\\Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltamid-Suberat (Normal-Suberamid).

$C^8H^{14}\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Suberat(Normal-Suberalkohol).

ANISYLREIHE.

Sie schliesst sich an die Cinnamylreihe (C^8), die Benzoylreihe (C^7) u. s. w.

Hyperhaligen. — Normal-Cinnamat scheidet CO^2 aus.

C^8H^8 Normal-Cinnamen.

$C^8\left\{\begin{matrix}H^6\\Ni\end{matrix}\right\}$ Nitro-Cinnamen.

Hyperhalid. — Normal-Cinnamen nimmt Cl^2 auf.

C^8H^8,Br^2 Doppeltbrom-Cinnamilen.

Aldehyd.

$C^8H^8O^2$ Normal-Anisyl (Anisylhydrür).

$C^7(H^7Cl)O^2$ Chlor-Anisyl (Anisylchlorür).

Einbasische Säure. — Normal-Anisyl nimmt O auf.

$C^8H^8O^3$ Normal-Anisat (Anissäure, Draconsäure).

$C^8(H^7M)O^3$ Metall-Anisat.

$C^8(H^7Cl)O^3$ Chlor-Anisat (Chloranissäure).

$C^8(H^7Br)O^3$ Brom-Anisat (Bromanissäure).

$C^8\left\{\begin{matrix}H^6\\Ni\end{matrix}\right\}O^3$ Nitro-Anisat (Nitranissäure).

$C^8\left\{\begin{matrix}(H^5M)\\Ni\end{matrix}\right\}O^3$ Nitrometall-Anisat.

$C^8H^8\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Anisat (normal-Anisalkohol).

Zweibasische Säure.

$C^8H^6O^4$	Normal-Phtalat (Phtalinsäure).
$C^8(H^4M^2)O^4$	Doppeltmetall-Phtalat (neutrales Salz).
$C^8(H^5M)O^4$	Einfachmetall-Phtalat (saures Salz).
$C^8(H^3Cl^3)O^4$	Dreifachchlor-Phtalat (Chlorphtalissäure).
$C^8\left\{\begin{matrix}H^4\\ Ni\end{matrix}\right\}O^4$	Nitro-Phtalat (Phtalinsalpetersäure).
$C^8H^6\left\{\begin{matrix}O^2\\ Ae^2\end{matrix}\right\}$	Doppeltäther-Phtalat (Normal-Phtalalkohol).
$C^8H^6\left\{\begin{matrix}O^3\\ Am\end{matrix}\right\}$	Amid-Phtalat (Normal-Phtalamat).

Anhydrid. — Phtalat scheidet H^2O aus.

$C^8H^4O^3$	Normal-Phtalid (wasserfreie Phtalinsäure).
$C^8H^4\left\{\begin{matrix}O^2\\ Am\end{matrix}\right\}$	Amid-Phtalid (Normal-Phtalamid).

INDIGREIHE.

Sie schliesst sich an die Phenreihe (C^6), die Benzoylreihe (C^7), die Doppeltindigreihe (C^{16}) u. s. w. an.

Hydrigen.

C^8H^5NO	Normal-Indig.
$C^8\left\{\begin{matrix}H^3\\ Su\end{matrix}\right\}NO$	Sulfo-Indig (Normal-Sulfindylat).
$C^8\left\{\begin{matrix}(H^2M)\\ Su\end{matrix}\right\}NO$	Sulfometall-Indig (Metall-Sulfindylat).

Einbasische Säure. — Normal-Isatin nimmt H^2O auf.

$C^8H^7NO^3$	Normal-Isatat.
$C^8(H^6K)NO^3$	Kalium-Isatat.
$C^8(H^6Cl)NO^3$	Chlor-Isatat.
$C^8(H^5KCl)NO^3$	Chlorkalium-Isatat.
$C^8(H^5Cl^2)NO^3$	Doppeltchlor-Isatat.
$C^8(H^4MCl^2)NO^3$	Doppeltchlormetall-Isatat.

Anhydrid. — Normal-Isatat scheidet H^2O aus; Indig nimmt O auf.

$C^8H^5NO^2$	Normal-Isatin.
$C^8(H^4K)NO^2$	Kalium-Isatin.
$C^8(H^4Cl)NO^2$	Chlor-Isatin.
$C^8(H^3Cl^2)NO^2$	Doppeltchlor-Isatin.
$C^8(H^3Br^2)NO^2$	Doppeltbrom-Isatin.

$C^8H^5N\begin{Bmatrix}O\\Am\end{Bmatrix}$ Amid-Isatin (Normal-Imesatin).

$C^8(H^4Cl)N\begin{Bmatrix}O\\Am\end{Bmatrix}$ Chloramid-Isatin (Chlor-Imesatin).

PYROVALERIANREIHE.

Diese Reihe ist schlecht bestimmt worden.

Hyperhaligen.

C^9H^{18} Normal-Elaen.

Hyperhalid. — Normal-Elaïlen nimmt Cl^2 auf.

$C^9H^{18}Cl^2$ Doppeltchlor-Elaïlen.

Acetonid. — 2 Aeq. normal-Valerat scheiden $CO^2 + H^2O$ aus.

$C^9H^{18}O$ Normal-Valeron.

PYROCUMINREIHE.

Sie schliesst sich an die Cuminreihe (C^{10}) an.

Hyperhaligen. — Normal-Cuminat scheidet CO^2 aus.

C^9H^{12} Normal-Cumen.

$C^9\begin{Bmatrix}H^{10}\\Su\end{Bmatrix}$ Sulfo-Cumen (normal-Sulfocumenat).

$C^9\begin{Bmatrix}(H^9M)\\Su\end{Bmatrix}$ Sulfometall-Cumen.

Einbasische Säure. — Da man ihre Bildungsart nicht kennt, so setze ich sie nur provisorisch hierher.

$C^9H^{10}O^4$ Normal-Veratrat.

$C^9(H^9M)O^4$ Metall-Veratrat.

$C^9H^{10}\begin{Bmatrix}O^3\\Ae\end{Bmatrix}$ Aether-Veratrat (Normal-Veratralkohol).

CINNAMYLREIHE.

Sie schliesst sich an die Benzoylreihe (C^7) an.

Aldehyd.

C^9H^8O Normal-Cinnamol (Zimmtöl).

$C^9(H^4Cl^4)O$ Vierfachchlor-Cinnamol.

$C^9\begin{Bmatrix}H^6\\Ni\end{Bmatrix}O$ Nitro-Cinnamol (salpetersaures Zimmtöl).

Einbasische Säure. — Normal-Cinnamol nimmt O auf.

$C^9H^8O^2$ Normal-Cinnamat.

$C^9(H^7M)O^2$ Metall-Cinnamat.

$C^9H^8\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Cinnamat(normal-Cinnalkohol,Zimmtsäureäther).

$C^9\left\{\begin{matrix}H^6\\Ni\end{matrix}\right\}O^2$ Nitro-Cinnamat (Zimmtsalpetersäure).

$C^9\left\{\begin{matrix}(H^5M)\\Ni\end{matrix}\right\}O^2$ Nitrometall-Cinnamat (Nitrocinnamate).

$C^9\left\{\begin{matrix}H^6\\Ni\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Nitroäther-Cinnamat (Zimmtsalpetersäureäther).

$C^9\left\{\begin{matrix}H^6\\Su\end{matrix}\right\}O^2$ Sulfo-Cinnamat (Normal-Sulfocinnamat).

$C^9\left\{\begin{matrix}(H^4M^2)\\Su\end{matrix}\right\}O^2$ Sulfometall-Cinnamat (Sulfocinnamate).

Anhydrid. — Normal-Cinnamat scheidet H^2O aus.

$C^9H^6Am = C^9H^7N$ Chinolin?

Anhydrid?

$C^9H^6O^2$ Normal-Coumarin?

Einbasische Säure. Normal-Coumarin nimmt H^2O auf.

$C^9H^8O^3$ Normal-Coumarat (Coumarsäure).

$C^9(H^7Ag)O^3$ Silber-Coumarat.

Zweibasische Säure. — Normal-Coumarat nimmt O auf.

$C^9H^8O^4$ Normal-...... (zweibasisch).

$C^9H^8\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-...... normal-Hippurat (einbasisch).

$C^9H^8\left\{\begin{matrix}O^2\\Ae\\Am\end{matrix}\right\}$ Amidäther-...... oder normal-Hippuralkohol (Hippursäureäther).

CAPRYLREIHE.

Ich setze vorläufig verschiedene Körper hieher, welche sehr nah mit einander verwandt scheinen.

Hyperhaligen.

$C^{10}H^{20}$ Normal-Amylen.

Halhydrigen?

$C^{10}H^{18}$ Normal-Menthen.

$C^{10}(H^{17}Cl)$ Chlor-Menthen.

$C^{10}(H^{13}Cl^5)$ Fünffachchlor-Menthen.

Aldehyd?

$C^{10}H^{20}O$ Normal-Menthol.

Einbasische Säure.

$C^{10}H^{20}O^{2}$ Normal-Caprat.

$C^{10}(H^{19}M)O^{2}$ Metall-Caprat.

$C^{10}H^{20}\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Caprat, Normal-Capralkohol (Caprinsäureäther).

Zweibasische Säure.

$C^{10}H^{18}O^{4}$ Normal-Sebat (Fettsäure).

$C^{10}(H^{16}M^{2})O^{4}$ Doppeltmetall-Sebat.

$C^{10}H^{18}\left\{\begin{matrix}O^{3}\\Ae^{2}\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Sebat (Fettsäureäther).

CAMPHENREIHE.

Sie ist sehr gut bestimmt worden, aber steht bis jetzt allein.

Halhydrigen. — Normal-Borneol und normal-Terebol scheiden $H^{2}O$ aus.

$C^{10}H^{16}$ Normal-Camphen.

$C^{10}(H^{12}Cl^{4})$ Vierfachchlor-Camphen.

$C^{10}(H^{14}Cl^{2})$ Doppeltchlor-Camphen.

$C^{10}(H^{12}Br^{4})$ Vierfachbrom-Camphen.

Hyperhaligen. — Normal-Camphol verliert $H^{2}O$.

$C^{10}H^{14}$ Normal-Cymen.

$C^{10}\left\{\begin{matrix}H^{12}\\Su\end{matrix}\right\}$ Sulfo-Cymen (normal-Sulfocymenat).

$C^{10}\left\{\begin{matrix}(H^{11}M)\\Su\end{matrix}\right\}$ Sulfometall-Cymen (Metall-Sulfocymenat).

Halhydrid. — Normal-Camphen nimmt $2HCl$ auf.

$C^{10}H^{16},2HCl$ Doppeltchlor-Citrehydren oder Citronencampher.

Halhydrid. — Normal-Camphen nimmt HCl auf.

$C^{10}H^{16},HCl$ Chlor-Terehydren, Terpenthincampher.

Camphorid. — Normal-Camphen nimmt $H^{2}O$ auf.

$C^{10}H^{18}O$ Normal-Borneol.

Camphorid. — Normal-Borneol verliert durch oxydirende Körper H^{2}.

$C^{10}H^{16}O$ Normal-Camphol (Laurineencampher).

$C^{10}(H^{12}Cl^{4})O$ Vierfachchlor-Camphol.

Camphorid. — Normal-Camphen nimmt $2H^2O$ auf.

$C^{10}H^{20}O^2$ Normal-Terebol.

Einbasische Säure. — Normal-Camphol nimmt H^2O auf.

$C^{10}H^{18}O^2$ Normal-Campholat.

$C^{10}(H^{17}M)O^2$ Metall-Campholat.

Zweibasische Säure. — Normal-Camphol nimmt O^3 auf.

$C^{10}H^{16}O^4$ Normal-Camphorat (Camphersäure).

$C^{10}(H^{14}M^2)O^4$ Doppeltmetall-Camphorat.

$C^{10}H^{16}\left\{\begin{matrix}O^3\\ Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Camphorat (Normal-Camphamat).

$C^{10}(H^{15}M)\left\{\begin{matrix}O^3\\ Am\end{matrix}\right\}$ Amidmetall-Camphorat (Metall-Camphamat).

$C^{10}H^{16}\left\{\begin{matrix}O^2\\ Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltamid-Camphorat (Normal-Camphamid).

$C^{10}H^{16}\left\{\begin{matrix}O^2\\ Ae^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltäther-Camphorat (Normal-Camphalkohol).

$C^{10}H^{16}\left\{\begin{matrix}O^3\\ Ae\end{matrix}\right\}$ Einfachäther-Camphorat (Normal-Camphovinat).

$C^{10}(H^{15}M)\left\{\begin{matrix}O^3\\ Ae\end{matrix}\right\}$ Einfachäthermetall-Camphorat (Metall-Camphovinat).

Anhydrid. — Normal-Camphorat scheidet H^2O aus.

$C^{10}H^{14}N^3$ Normal-Camphorid (wasserfreie Camphersäure).

NAPHTALINREIHE.

Sie schliesst sich an die Benzoylreihe (C^7) an.

Hyperhaligen. — Polymorphose des Calcium-Benzoats.

$C^{10}H^8$ Normal-Naphtalen (Naphtalin).

$C^{10}(H^7Cl)$ Chlor-Naphtalen.

$C^{10}(H^6Cl^2)$ Doppeltchlor-Naphtalen.

$C^{10}(H^5Cl^3)$ Dreifachchlor-Naphtalen.

$C^{10}(H^4Cl^4)$ Vierfachchlor-Naphtalen.

$C^{10}(H^2Cl^6)$ Sechsfachchlor-Naphtalen.

$C^{10}Cl^8$ Ueberchlor-Naphtalen.

$C^{10}(H^7Br)$ Brom-Naphtalen.

$C^{10}(H^6Br^2)$ Doppeltbrom-Naphtalen.

$C^{10}(H^4Br^4)$ Vierfachbrom-Naphtalen.

$C^{10}(H^5BrCl^2)$ Bromdoppeltchlor-Naphtalen.

$C^{10}(H^4Br^2Cl^2)$	Doppeltbromdoppeltchlor-Naphtalen.
$C^{10}(H^4BrCl^3)$	Bromdreifachchlor-Naphtalen.
$C^{10}(H^3Br^2Cl^3)$	Doppeltbromdreifachchlor-Naphtalen.
$C^{10}\left\{\begin{matrix}H^6\\ Ni\end{matrix}\right\}$	Nitro-Naphtalen.
$C^{10}\left\{\begin{matrix}H^4\\ Ni^2\end{matrix}\right\}$	Doppeltnitro-Naphtalen.
$C^{10}\left\{\begin{matrix}H^2\\ Ni^3\end{matrix}\right\}$	Dreifachnitro-Naphtalen.
$C^{10}\left\{\begin{matrix}H^6\\ Su\end{matrix}\right\}$	Sulfo-Naphtalen (Normal-Sulfonaphtalat).
$C^{10}\left\{\begin{matrix}(H^5M)\\ Su\end{matrix}\right\}$	Sulfometall-Naphtalen (Metall-Sulfonaphtalat).
$C^{10}\left\{\begin{matrix}H^6\\ Su\\ Ni\end{matrix}\right\}$	Nitrosulfo-Naphtalen (Nitrosulfonaphtalat).
$C^{10}\left\{\begin{matrix}(H^4KCl)\\ Su\end{matrix}\right\}$	Sulfochlorkalium-Naphtalen (Chlorkalium-Sulfonaphtalat).

Hyperhalid. — Normal-Naphtalen nimmt Cl^4 auf.

$C^{10}H^8,Cl^4$	Vierfachchlor-Naphtessaren (Naphtalinchlorür).
$C^{10}(H^7Cl),Cl^4$	Fünffachchlor-Naphtessaren.
$C^{10}(H^6Cl^2),Cl^4$	Sechsfachchlor-Naphtessaren.
$C^{10}(H^6Br^2),Br^4$	Sechsfachbrom-Naphtessaren.
$C^{10}(H^6ClBr),Br^4$	Chlorfünffachbrom-Naphtessaren.
$C^{10}(H^6Cl^2)Br^4$	Doppeltchlorvierfachbrom-Naphtessaren.
$C^{10}(H^5Br^3)Br^4$	Siebenfachbrom-Naphtessaren.
$C^{10}(H^6Br^2),Cl^4$	Doppeltbromvierfachchlor-Naphtessaren.
$C^{10}(H^5Br^2Cl)Cl^4$	Doppeltbromfünffachchlor-Naphtessaren.

Hyperhalid. — Normal-Naphtalen nimmt Cl^2 auf.

$C^{10}H^8,Cl^2$	Doppeltchlor-Naphduen (Naphtalinsubchlorür).
$C^{10}(H^5Br^3),Br^2$	Fünffachbrom-Naphduen.
$C^{10}(H^7Br),Cl^2$	Bromdoppeltchlor-Naphduen.

Aldehyd. — Naphtalen verliert H^2 und gewinnt O^2.

$C^{10}H^6O^2$	Normal-Naphtalol (unbekannt).
$C^{10}(H^4Cl^2)O^2$	Doppeltchlor-Naphtalol (Chloroxenaphtosoxyd).
$C^{10}Cl^6O^2$	Sechsfachchlor-Naphtalol.

Einbasische Säure. — Normal-Naphtalol nimmt H^2O auf.

$C^{10}H^6O^3$ Normal-Naphtalat (unbekannt).

$C^{10}(H^5Cl)O^3$ Chlor-Naphtalat (Chlornaphtalinsäure).

$C^{10}(H^4MCl)O^3$ Chlormetall-Naphtalat.

Zweibasische Säure. — Normal-Naphtalol verliert H^2 und gewinnt O^4.

$C^{10}H^6O^4$ Normal-Naphtesat?

Normal-Naphtalen nimmt O^2 auf; Nitro-Naphtalen wird durch H^2S reducirt.

$C^{10}H^8O$ normal-.... (unbekannt).

$C^{10}H^8Am$ Amid-.... oder normal-Naphtalidam.

CUMINREIHE.

Sie schliesst sich an die *Pyrocuminreihe* (C^9).

Aldehyd.

$C^{10}H^{12}O$ Normal-Cuminol.

$C^{10}(H^{11}Cl)O$ Chlor-Cuminol.

$C^{10}(H^{11}K)O$ Kalium-Cuminol.

Einbasische Säure. — Normal-Cuminol nimmt O auf.

$C^{10}H^{12}O^2$ Normal-Cuminat.

$C^{10}(H^{11}M)O^2$ Metall-Cuminat.

$C^{10}H^{12}\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Cuminat (Normal-Cuminalkohol, Cuminsäureäther).

An diese Körper knüpfen sich vielleicht die GG. Carvacrol, Anethol, Santonin, Eugenol (man s. 10te Fam.).

ZUCKERREIHE.

Sie schliesst sich direkt an die Formylreihe (C^1), die Acetylreihe (C^2), die Butyrenreihe (C^4), die Valerianreihe (C^5), an die Reihe der Milchsäure (C^6) u. s. w.

Polyoxygenid.

$C^{12}H^{20}O^{10}$ Normal-Saccharigen (Cellulose, Amylon, Dextrin).

$C^{12}(H^{18}Ba^2)^{10}$ Doppeltbaryum-Saccharigen (dixtrinsaurer Baryt).

$C^{12}(H^{16}Pb^{4})O^{10}$ Vierfachblei-Saccharigen.

$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^{18}\\Ni\end{matrix}\right\}O^{10}$ Nitro-Saccharigen (Xyloïdin).

Polyoxygenid. — Normal-Saccharigen nimmt unter gewissen, noch unbekannten Umständen, H^2O auf.

$C^{12}H^{22}O^{11}$ Normal-Zucker.

$C^{12}(H^{21}K)O^{11}$ Kalium-Zucker.

$C^{12}(H^{21}Ba)O^{11}$ Baryum-Zucker.

$C^{12}(H^{20}Ba^{2})O^{11}$ Doppeltbaryum-Zucker.

$C^{12}(H^{18}Pb^{4})O^{11}$ Vierfachblei-Zucker.

Polyoxygenid. — Normal-Saccharigen nimmt $2H^2O$ auf; normal-Zucker nimmt H^2O auf.

$C^{12}H^{24}O^{12}$ Normal-Glucose.

$C^{12}(H^{21}Ba^{3})O^{12}$ Dreifachbaryum-Glucose.

$C^{12}(H^{18}Pb^{6})O^{12}$ Sechsfachblei-Glucose.

DOPPELTBENZOYLREIHE ODER STILBENREIHE.

Sie schliesst sich direkt an die Benzoylreihe an; mehrere zu dieser Reihe gehörende Körper bilden sich durch Polymorphosen der Körper, welche zu der Benzoylreihe gehören.

Hyperhaligen. — Polymorphose des Schwefelbenzoïlols durch trockene Destillation.

$C^{14}H^{12}$ Normal-Stilben.

$C^{14}(H^{11}Cl)$ Chlor-Stilben.

$C^{14}\left\{\begin{matrix}H^{10}\\Ni\end{matrix}\right\}$ Nitro-Stilben.

Hyperhalid.

$C^{14}H^{12},Cl^{2}$ Doppeltchlor-Stilbilen.

$C^{14}(H^{11}Cl),Cl^{2}$ Dreifachchlor-Stilbilen.

$C^{14}H^{12}.Br^{2}$ Doppeltbrom-Stilbilen.

$C^{14}(H^{11}Cl),Br^{2}$ Chlordoppeltbrom-Stilbilen.

Hydrid. Normal-Benzil verliert O und nimmt unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs H^2 auf.

$C^{14}H^{12}O$ Normal-Hydrobenzil.

Aldehyd. — 2 Aeq. Normal-Benzoïlol vereinigen sich um ein einziges Theilchen zu bilden.

$C^{14}H^{12}O^{2}$ Normal-Benzoïn.

Anhydrid. — Normal-Benzoïn scheidet durch Oxydationsmittel oder durch Chlor H^2 aus.

$C^{14}H^{10}O^2$	Normal-Benzil.
$C^{14}H^{10}\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\}$	Amid-Benzil (Normal-Imabenzil).

Einbasische Säure. — Normal-Benzil nimmt H^2O auf.

$C^{14}H^{12}O^3$	Normal-Benzilat.
$C^{14}(H^{11}M)O^3$	Metall-Benzilat.

Zweibasische Säure. — Normal-Stilben verliert H^2 und nimmt O^4 auf.

$C^{14}H^{10}O^4$	Normal-Stilbat (unbekannt).
$C^{14}(H^9Br)O^4$	Brom-Stilbat (Brombenzoësäure).
$C^{14}\left\{\begin{matrix}H^8\\Ni\end{matrix}\right\}O^4$	Nitro-Stilbat (Nitrostilbinsäure).
$C^{14}\left\{\begin{matrix}(H^7M)\\Ni\end{matrix}\right\}$	Nitrometall-Stilbat.

AETHALREIHE.

Hyperhydrid. — Normal-Aethal scheidet H^2O aus und nimmt HCl auf.

$C^{16}(H^{33}Cl)$	Chlor-Aethalen.

Hyperhaligen. — Normal-Aethal scheidet H^2O aus.

$C^{16}H^{32}$	Normal-Ceten.

Alkohol.

$C^{16}H^{34}O$	Normal-Aethal.
$C^{16}\left\{\begin{matrix}H^{32}\\Su\end{matrix}\right\}O$	Sulfo-Aethal (Normal-Sulfocetat).

Aldehyd. — Normal-Aethal verliert durch oxydirende Körper H^2.

$C^{16}H^{32}O$	Normal-Cetin.

Einbasische Säure. — Normal-Cetin nimmt O auf.

$C^{16}H^{32}O^2$	Normal-Aethalat (Aethalsäure).
$C^{16}(H^{31}M)O^2$	Metall-Aethalat.
$C^{16}(H^{28}Cl^4)O^2$	Vierfachchlor-Aethalat.
$C^{16}H^{32}\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$	Aether-Aethalat (normal-Aethalalkohol).

DOPPELTINDIGREIHE.

Sie bildet sich durch Polymorphosen der Körper der Indigreihe (C^8).

Hydrid. — 2 Aeq. Indig nehmen H^2 auf.

$C^{16}H^{12}N^2O^2$ Normal-Indigogen (weisser Indig).

$C^{16}(H^{11}M)N^2O^2$ Metall-Indigogen.

Hydrid. — 2 Aeq. Normal-Isatin nehmen H^2 auf.

$C^{16}H^{12}N^2O^4$ Normal-Isathyd.

$C^{16}H^{12}N^2(O^3S)$ Schwefel-Isathyd.

$C^{16}H^{12}N^2(O^2S^2)$ Doppeltschwefel-Isathyd.

$C^{10}(H^{10}Cl^2)N^2O^4$ Doppeltchlor-Isathyd.

$C^{16}(H^{10}Cl^2)N^2S^4$ Doppeltchlorvierfachschwefel-Isathyd.

$C^{16}(H^8Cl^4)N^2O^4$ Vierfachchlor-Isathyd.

....... — 2 Aeq. Indig vereinigen sich zu einer neuen Verbindung.

$C^{16}H^{10}N^2O^2$ normal-......

$C^{16}\left\{\begin{matrix}H^8\\Su\end{matrix}\right\}N^2O^2$ Sulfo-...... oder normal-Sulfopurpurat.

....... — 2 Aeq. Isatin vereinigen sich zu einer neuen Verbindung.

$C^{16}H^{10}N^2O^4$ normal-...... (A)

$C^{16}H^{10}N^2\left\{\begin{matrix}O^3\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-...... (Normal-Amasatin).

Zweibasische Säure. — Die Verbindung (A) nimmt H^2O auf.

$C^{16}H^{12}N^2O^5$ normal-..... (zweibasisch).

$C^{16}H^{12}N^2\left\{\begin{matrix}O^4\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-...... normal-Isamat (einbasisch).

$C^{16}(H^{11}M)N^2\left\{\begin{matrix}O^4\\Am\end{matrix}\right\}$ Amidmetall-..... (Isamate).

$C^{16}H^{12}N^2\left\{\begin{matrix}O^3\\Am^2\end{matrix}\right\}$ Doppeltamid-....... normal-Isamid.

MARGARINREIHE.

Sie schliesst sich an die Stearinreihe.

Einbasische Säure. — Normal-Stearat gibt durch Salpetersäure Kohlensäure, Wasser und normal-Margarat.

$C^{17}H^{34}O^2$ Normal-Margarat (Margarinsäure).

$C^{17}(H^{33}M)O^2$ Metall-Margarat.

$C^{17}H^{34}\left\{\begin{matrix}O\\Am\end{matrix}\right\}$ Amid-Margarat (normal-Margaramid).

$C^{17}H^{34}\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Margarat (normal-Margaralkohol).

$C^{17}\left\{\begin{matrix}H^{32}\\Su\end{matrix}\right\}O^2$ Sulfo-Margarat (normal-Sulfomargarat).

Bayerische Staatsbibliothek München

Einbasische Säure. — Normal-Margarat scheidet H^2O aus.

$C^{17}H^{36}O^3$ Normal-Hydromargaritat.

Anhydrid. — Margarat scheidet H^2O aus.

$C^{17}H^{32}O$ Normal-Pyromargarol.

STEARINREIHE.

Sie schliesst sich an die Margarinreihe.

Aldehyd.

$C^{19}H^{38}O$ Normal-Cerin (Bienenwachs).

$C^{19}(H^{37}K)O$ Kalium-Cerin (Lewy's cerinsaures Kali).

Einbasische Säure. — Normal-Cerin nimmt O auf.

$C^{19}H^{38}O^2$ normal-Stearat.

$C^{19}(H^{37}M)O^2$ Metall-Stearat.

$C^{19}H^{38}\left\{\begin{matrix}O\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aether-Stearat (normal-Stearalkohol).

Anhydrid. — Normal-Stearat scheidet H^2O aus.

$C^{19}H^{36}O$ normal-Pyrostearol.

Ende des zweiten und letzten Bandes.

Druck der J. B. Metzler'schen Buchdruckerei in Stuttgart.

Bayerische Staatsbibliothek München

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Bayerische
Staatsbibliothek
München

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Gerhardt, Charles Frédéric,

Grundriss der organischen Chemie

Bd.: 2

Straßburg (1846)

BHS II I 60-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10707849-2